

oxalic, lactic și chiar acizii tartric și citric).

*Acidul acetic, acidul etanoic*,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , se obține sub formă de soluții diluate, de concentrație 3–15%, prin fermentarea oxidativă a soluțiilor diluate de alcool, cu diverse specii de *Bacterium aceti*. În procedeul Schue-zenbach, mult răspândit, se lasă să curgă încet vin sau alcool diluat, în care se dizolvă substanțe hrănitoare pentru bacterii, peste talaș de lemn de fag conținut în butoaie bine aerisite. Oțetul comestibil are o concentrație de 3–6% acid acetic.

Din așa-numitul „oțet de lemn” sau „acid pirolignos” obținut prin distilarea uscată a lemnului (p. 451), acidul acetic (cca. 10%) se izolează cel mai bine prin extragere cu dizolvanți organici, de ex. cu acetat de etil. După un procedeu mai vechi, acidul pirolignos se neutralizează cu lapte de var, iar acetatul de calciu brut sau „calcea cenușie”, ce se obține astfel, se descompune cu acid sulfuric concentrat și apoi se distilă, obținându-se un acid acetic de 75-80%.

Calea sintetică cea mai importantă pentru fabricarea acidului acetic constă în oxidarea acetaldehidei obținută din acetilenă. În unele procedee, oxidarea se face cu aer sau oxigen, la 60°, în prezența acetatului de mangan, care accelerează reacția și totodată descompune acidul peracetic format intermediar (p. 698). Rezultă acid acetic de 95–97%. Un alt procedeu, lucrând cu oxigen, la 40°, în prezență de acetat de cobalt și de acetat de cupru, duce, în mod surprinzător, la un amestec de acid acetic (cca. 50–55%), anhidridă acetică (35–40%) și apă (10%), care poate fi separat în cele trei componente, prin distilare rapidă.

Acidul acetic pur se obține industrial, din aceste produse tehnice, prin rectificare în aparate cu coloane, și se numește *acid acetic glacial*, fiindcă se solidifică la rece (v. constantele în tabela, p. 743).

Acidul acetic se amestecă în orice proporție cu apa, alcoolul, eterul și benzenul, nu însă cu sulfura de carbon. La amestecarea acidului acetic cu apa se produce o contracție de volum, care atinge valoarea maximă la concentrația 77% acid acetic și 23% apă, în greutate. Acest amestec corespunde proporției de 1: 1 moli acid acetic față de apă. Din cauza acestei contracții de volum, când se diluează acidul acetic, densitatea întâi crește apoi scade, maximul densității fiind ai soluției de 77%. Contracția de volum se datorește formării unei combinații slabe, neizolabile, printr-o legătură de hidrogen, între o moleculă de acid și una de apă. (Așa se explică faptul menționat mai sus, că în soluție apoasă diluată acizii apar monomoleculare)

Acidul acetic servește, în cantități mari, la fabricarea de esteri, în special ai alcoolilor etilic, propilic, butilic și amilic. Se întrebuințează apoi, ca materie primă, la fabricarea acetonei, a anhidridei acetice și a multor altor produși.

O deosebită importanță prezintă sărurile acidului acetic care se obțin, în general, prin neutralizarea oxizilor sau hidroxizilor metalici cu acid acetic. Toate sunt ușor solubile în apă. Acetatul de sodiu,  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ , se deshidratează prin topire și servește în această stare anhidră ca agent de condensare (p. 685) și la fabricarea anhidridei acetice. Acetații de aluminiu se obțin prin dizolvarea hidroxidului de aluminiu în cantitatea calculată de acid acetic diluat, sau prin tratarea sulfatului de aluminiu cu acetat de plumb. Acetatul de aluminiu normal,  $\text{Al}(\text{OCOCH}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , se hidrolizează ușor în soluție; acetatul monobazic,  $\text{Al}(\text{OH})(\text{OCOCH}_3)_2$ , este o masă amorfă, solubilă în apă; acetatul bibazic,  $\text{Al}(\text{OH})_2\text{OCOCH}_3$ , este insolubil în apă. Acetații de aluminiu servesc ca mordanți în vopsitorie, ca și cei de crom și de fer. Importanță au și acetații de plumb (neutru și bazic) și cei de cupru.

*Acidul n-butiric*,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ , se obține prin fermentația oxidativă, cu bacterii, a zaharurilor (vol. II). Are, ca și acizii din seriile  $\text{C}_5$ ,  $\text{C}_6$ ,  $\text{C}_7$ , un miros extrem de respingător.

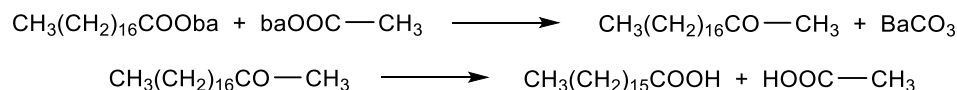
Acidul butiric și acidul propionic au dobândit în timpul din urmă importanță tehnică, fiind utilizați la fabricare de esteri, în special de acetobutirat și de acetopropionat de celuloză, mase plastice prețioase. Metoda cea mai practică pentru obținerea acestor acizi, în cantități industriale, pornește de la aldehidele respective (p. 671), care se oxidează cu aer și acetat de mangan prin metoda indicată mai sus la acidul acetic, obținându-se totodată și anhidridele lor.

Acizii cu catenă normală și cu un număr par de atomi de carbon, având între 4 și 22 de atomi de carbon în moleculă, se găsesc sub formă de esteri ai glicerinei, în grăsimi.

Astfel, acidul butiric ( $\text{C}_4$ ) se găsește în untul de vacă. *Acizii capronic, caprilic și caprinic* ( $\text{C}_6$ ,  $\text{C}_8$  și  $\text{C}_{10}$ ) apar în untul de vacă, de capră, în grăsimea nucii de cocos și în alte grăsimi vegetale. *Acidul lauric* ( $\text{C}_{12}$ ) se găsește în fructul dafinului (*Laurus nobilis*) și este acidul principal din grăsimea nucii de cocos. Printre acizii mai înalți sunt deosebit de importanți *acidul palmitic* ( $\text{C}_{16}$ ) și *acidul stearic* ( $\text{C}_{18}$ ), componente principale ale grăsimilor, după cum se va arăta în alt loc (v. „Grăsimile“, p. 805).

Acizii cu catenă normală și număr impar de atomi de carbon nu se găsesc decât rar în natură și atunci nu apar în grăsimi, ci în uleiuri eterice, de multe ori ca esteri. Vom menționa aici numai *acidul pelargonic*,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ , izolat din uleiul de mușcată (*Pelargonium roseum*).

Structura termenilor mai înalți ai acestei serii omoloage a fost stabilită prin degradare succesivă, pornindu-se de la acidul stearic. Acesta s-a transformat în heptadecil-metil-cetonă, prin distilarea uscată a sării sale de bariu, cu acetat de bariu. Cetona a fost apoi oxidată ( $\text{ba} = \text{Ba}/2$ ):



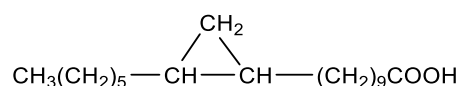
Acidul heptadecanoic obținut a fost supus aceleiași degradări, și operația a fost repetată până s-a ajuns la acidul caprinic,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$  (F. Krafft, 1882). Structura acestui acid era cunoscută prin sinteză. În modul acesta s-a stabilit că toți acizii aparținând acestei serii omoloage au catenă normală.

Printre acizii cu catenă ramificată, unii se găsesc în natură:

*Acidul izobutiric*,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$ , se întâlnește în rădăcina de arnica și, ca ester, în unele uleiuri eterice. Se obține sintetic din alcoolul izobutiric, prin oxidare.

*Acidul izovalerianic*,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOH}$ , se găsește, alături de *acidul metiletilacetic*,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COOH}$ , liber și sub formă de ester, în rădăcinile de odolean (*Valeriana officinalis*) și de anghelică (*Angelica archangelica*). Se întrebuințează, din cauza proprietăților calmante, în farmacie.

Din *Lactobacillus arabinosus* și *L. casei* a fost izolat un acid C<sub>19</sub> cu inel ciclopropanic, numit acidul lactobacilic:



*Acidul benzoic*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH, se găsește în multe rășini vegetale. Se fabrică din toluen, fie prin oxidare directă, fie prin clorurare până la feniltriclorometan și hidroliză. Acest derivat clorurat din urmă este un subprodus de la fabricarea clorurii de benziliden, întrebuințată la fabricarea benzaldehidei.

Acidul benzoic cristalizează în frumoase foițe albe, lucitoare, fără miros, cu p.t. 121,7° și p. f. 249,2°. Sublimează ușor, înainte de topire, și este antrenabil cu vapori de apă.

Nucleul aromatic al acidului benzoic poate lua parte la reacții de substituție. Grupa carboxil fiind un substituent de ordinul II, substituția este orientată spre poziția *meta*; totodată nucleul este deactivat. Prin nitrarea directă a acidului benzoic se obține acidul m-nitrobenzoic; prin bromurare se formează acidul m-brombenzoic.

Acidul benzoic și sarea lui de sodiu se întrebuințează ca dezinfectanți, pentru conservarea alimentelor și în farmacie. Soluția are un gust astringent, dulceag. Servește la fabricarea clorurii de benzoil și a unor coloranți.

*Acizii din petrol.* Petrolurile naturale conțin mici cantități de acizi (sub 1%) care se izolează în timpul prelucrării, prin extragerea diverselor fracțiuni, benzină, motorină și în special petrolul lampant, cu hidroxid de sodiu și prin acidularea leșiilor obținute. Acizii din petrol (descoperiți de V. V. Markovnikov, 1892), se numesc acizi naftenici, fiindcă, până de curând, s-a crezut că sunt compuși numai din acizi ai cicloalcanilor. S-au identificat însă și acizi alcanici, în special cu catenă ramificată.

Acizii din petrol sunt un amestec de numeroase specii, greu de separat. Au fost izolați următorii acizi din petrolul românesc (Nenițescu și D. Isăcescu), din petrolul sovietic (Cicibabin) și din cel american (Lochte):

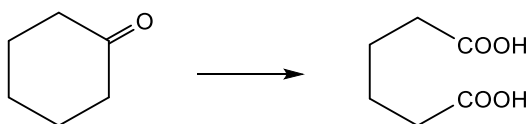
4-Metilpentanoic (rom. )	Ciclopentilacetic (rom. )
5-Metilhexanoic (rom. )	3-Metil-ciclopentilacetic (am. )
3-Etilpentanoic (rom.; sov. )	2,3-Dimetil-ciclopentilacetic (am. )
Ciclopentan-carboxilic (rom.; sov.; am. )	Ciclohexan-carboxilic (sov.; am. )
2- și 3-Metilciclopentan-carboxilic (am. )	p-Metilciclohexan-carboxilic (am. )
1, 2, 2-Trimetilciclopentan-carboxilic (am. )	2,2,6-Trimetilciclohexan-carboxilic (am.; iran. )

Cantitativ predomină acizii cu inel ciclopentanic. Structura acizilor naftenici cu molecule mai mari nu este cunoscută. Printre acizii mai mari decât C<sub>11</sub> se găsesc în abundență compuși cu două și poate și mai multe cicluri în molecula lor. În fracțiunile superioare apar, în cantități mici, acizii palmitic, stearic și arahic.

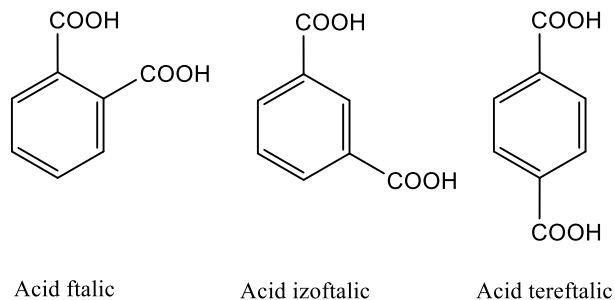
Sărurile acizilor naftenici cu unele metale grele (Cu, Co etc. ) sunt solubile în hidrocarburi și în alți compuși organici. Naftenații de cobalt, mangan și plumb sunt catalizatori importanți pentru fabricarea de vernisuri din uleiuri sicate (v. p. 818) și pentru alte reacții de autoxidare (v. p. 662 și 769). Cantități mari de acizi naftenici servesc la fabricarea săpunului. Naftenatul de cupru are proprietăți fungicide.

## 2. ACIZI DICARBOXILICI ȘI POLICARBOXILICI SATURAȚI

**Metode generale de preparare.** 1. *Metoda oxidativă.* Se obțin acizi dicarboxilici alifatici prin oxidarea cetonelor ciclice, cu acid azotic sau cu permanganat de potasiu. Metoda are importanță mai ales în cazul cetonelor cu cicluri de cinci și de șase atomi. Din ciclohexanonă (la fel din ciclohexanol) se obține *acidul adipic*:



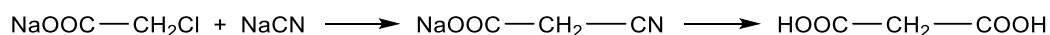
Hidrocarburile aromatice cu două sau mai multe catene laterale dau prin oxidare acizi dicarboxilici, respectiv policarboxilici aromatici. Din cei trei xileni se obțin *acizii ftalici*:



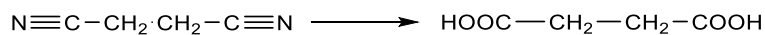
În mod asemănător se obțin, din trimetilbenzeni, acizii benzen-tricarboxilici  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})_3$ , anume din hemimeliten, *acidul hemimelitic* (sau hemelitic) cu carboxilii în poziție vicinală (1, 2, 3), din mesitilen, *acidul trimesic*, cu carboxilii în poziție simetrică (1, 3, 5) și din pseudocumen, *acidul trimelitic*, cu carboxilii în poziție nesimetrică (1, 2, 4).

Acidul ftalic se formează, precum s-a mai spus, și prin oxidarea naftalinei. Din fenantren se obține, în mod asemănător, acidul o,o'-bifenil-dicarboxilic sau *acidul difenic* (p. 354), iar din acenaften se formează acidul 1, 8 sau peri-naftalin-dicarboxilic, numit și *acid naftalic* (p. 352).

2. *Metoda saponificării.* Ca exemplu de aplicare a metodei saponificării vom menționa prepararea *acidului malonic*, din acidul cianacetic, care, la rândul lui, se obține din acidul cloracetic (sare de sodiu) și cianură de sodiu:

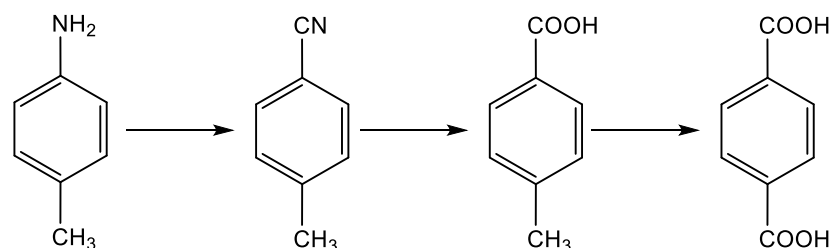


Omologul imediat superior, *acidul succinic*, se poate prepara din nitrilul său, a cărui sinteză din dibrometan și cianură de potasiu a fost arătată mai înainte (p. 555):

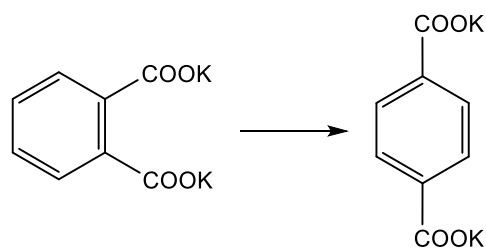


Se pot aplica pe rând și ambele metode, în aceeași moleculă, de ex. la prepararea *acidului tereftalic*: p-toluidina se diazotează și, prin reacția Sandmeyer, se transformă în p-tolunitril.

Saponificarea acestui compus conduce la *acidul p-toluic*, care apoi se oxidează:

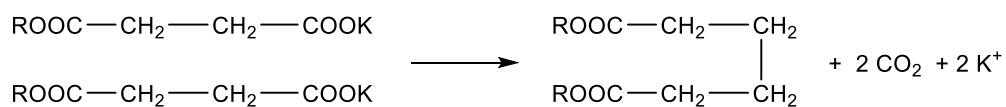


3. Sarea de potasiu a acidului ftalic (și a acidului izoftalic) suferă, la 400°, într-o atmosferă de CO<sub>2</sub>, o izomerizare trecând în sarea acidului tereftalic (B. Raecke, 1957):



Izomerizări de acest fel suferă și sărurile de potasiu (nu însă sărurile altor metale) ale acizilor dicarboxilici din seria naftalinei. În mod similar, benzoatul de potasiu, încălzit la 400°, se disproporționează în tereftalat de potasiu și benzen.

4. Prin sinteză anodică (p. 741) se pot obține acizi dicarboxilici, pornindu-se de la sărurile de potasiu ale monoesterilor unor acizi dicarboxilici cu molecule mai mici:



Numeroase sinteze de acizi di- și policarboxilici pornesc de la esterul malonic (v. p. 763).

Unele metode cu aplicații limitate sunt discutate la acizii respectivi.

**Proprietăți fizice.** Acizii policarboxilici sunt, în majoritate, solizi. În seria omoloagă a acizilor dicarboxilici alifatici, cu grupele carboxil la marginile catenei, se observă o alternanță a punctelor de topire asemănătoare, dar mai accentuată decât cea din seria acizilor monocarboxilici: termenii cu număr par de atomi de carbon se topesc la temperaturi mai înalte decât cei cu număr impar (v. tabela 39).

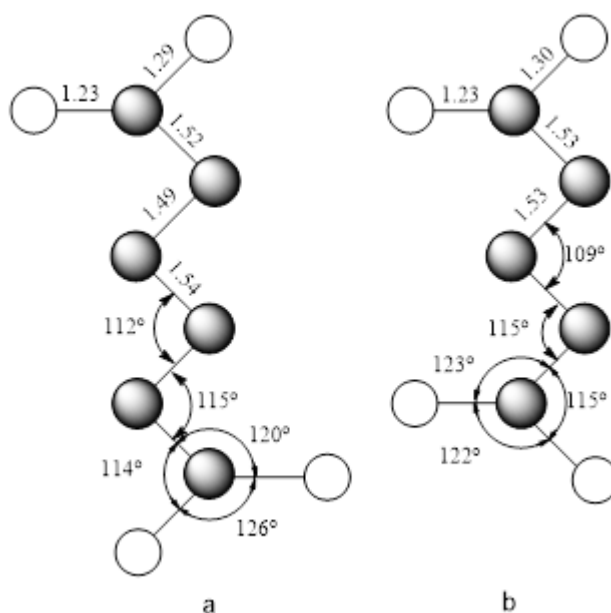
Solubilitatea în apă este mult mai mare la termenii cu număr impar de atomi de carbon decât

În ionul de oxalat, planurile carboxililor sunt rotite unul față de altul cu un unghi de  $28^\circ$ ; distanța C—C este 1,56

Å, iar distanțele C—O, în fiecare carboxil, sunt practic egale (1, 23 și 1, 25 Å).

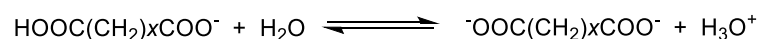
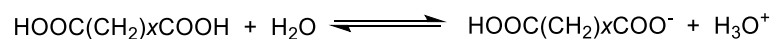
b. Acizii dicarboxilici superiori (de la C<sub>4</sub> în sus), cu număr par de atomi de carbon, cum sunt acizii adipic și sebacic, au molecule practic complet plane și centrosimetrice (fig. 72 a). La acizii cu număr impar de atomi de carbon (anume la acizii glutaric și pimelic), moleculele nu sunt plane, ci au o formă răsucită și nu sunt nici centrosimetrice, ci au o axă de simetrie binară (fig. 72 b). Grupele carboxil sunt înclinate, cu un unghi de 60° una față de alta și de 30° față de planul catenei în zigzag a atomilor de carbon. Moleculele acizilor din seria impară sunt mai bogate în energie, cu cca. 2 kcal/mol, decât acelea din seria pară. Aceasta explică diferențele punctelor de topire și a solubilităților dintre cele două serii.

Fig. 72. Distanțe și unghiuri interatomice, determinate cu raze X, în moleculele de acid adipic și acid glutaric.



**Ionizarea.** Acizii dicarboxilici sunt acizi mai tari decât acizii monocarboxilici saturați (v. tabela, p. 756, în care  $K_1$  și  $K_2$  sunt constantele de aciditate ale primului și celui de-al doilea carboxil; compară cu constantele de aciditate ale acizilor monocarboxilici, p. 747). Influența acidifiantă a unui carboxil asupra celui alt (datorită efectului inductiv; v. vol. II) este cu atât mai puternică cu cât carboxilii sunt mai apropiați în catenă. De aceea, acidul oxalic este acidul cel mai tare din serie, după care urmează acidul malonic etc.

În soluția concentrată a unui acid dicarboxilic este ionizat numai unul din carboxili, iar cel de-al doilea începe să ionizeze numai la diluție mai mare:



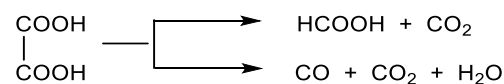
La concentrații medii, cele două echilibre se suprapun. Ionizarea decurge în două stadii, în modul indicat mai sus, din cauză că sarcina negativă a grupei  $\text{COO}^-$ , rezultată din ionizarea primului carboxil, exercită o atracție asupra hidrogenului celui de-al doilea carboxil, a cărei ionizare este astfel parțial inhibată. Fenomenul acesta poate servi la determinarea distanței absolute dintre sarcinile celor doi carboxili.

**Comportare chimică.** Acizii dicarboxilici formează săruri și derivați funcționali, întocmai

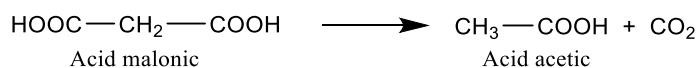
ca acizii monocarboxilici. În majoritatea cazurilor sunt posibili câte doi derivați ai fiecărui acid: o sare acidă și una neutră, un monoester și un diester etc., după cum reacționează numai unul sau ambii carboxili.

Afară de aceste proprietăți chimice, care se bazează pe transformările normale ale grupelor carboxil, apar la acizii dicarboxilici și policarboxilici și unele proprietăți noi, datorite influenței reciproce a carboxililor, proprietăți variind mult cu poziția relativă a acestor grupe. Vom examina întâi comportarea diferitelor tipuri de acizi dicarboxilici, la *descompunerea termică*, realizată prin încălzirea acizilor singuri, sau în prezență de agenți deshidratanți.

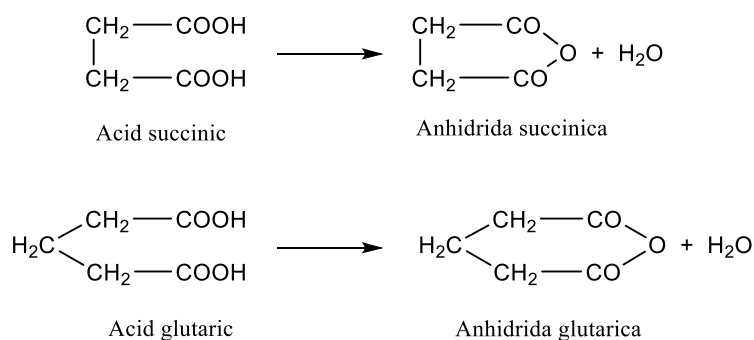
*Acidul oxalic* este o combinație unică în felul ei, fiindcă este singura posibilă cu carboxilii în poziția 1,2. Prin încălzire rapidă, peste 200°, acidul oxalic se descompune în acid formic și bioxid de carbon (reacție favorizată de prezența glicerinei) sau în oxid de carbon, bioxid de carbon și apă (singura reacție în prezența acidului sulfuric conc.):



*Acizii cu carboxilii în poziția 1,3*, adică acizii având doi carboxili legați de același atom de carbon, al căror reprezentant tipic este *acidul malonic*, se decarboxilează ușor, prin încălzire pe la 120–150°, și dau un acid monocarboxilic și bioxid de carbon:



*Acizii cu carboxilii în pozițiile 1,4 și 1,5*, cum sunt *acidul succinic*, *acidul glutaric* și derivații lor, elimină o moleculă de apă și trec în *anhidride interne ciclice*:

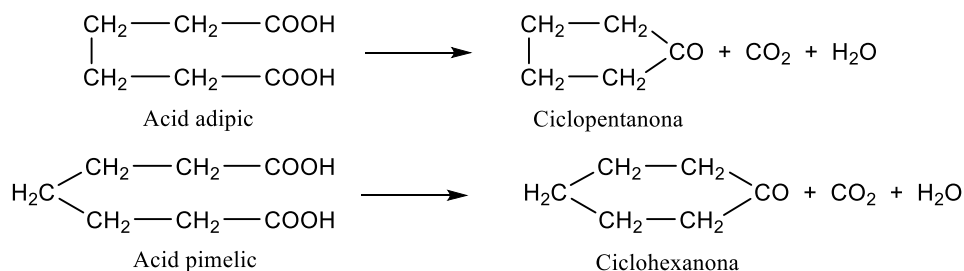


Această reacție de ciclizare se produce deosebit de ușor la încălzirea acizilor respectivi cu anhidridă acetică, o substanță care favorizează eliminarea apei. Se formează, după cum se vede, inele de cinci și de șase atomi, care, potrivit teoriei tensiunii, sunt cele mai stabile. (Despre proprietățile acestor anhidride ciclice v. și p. 792).

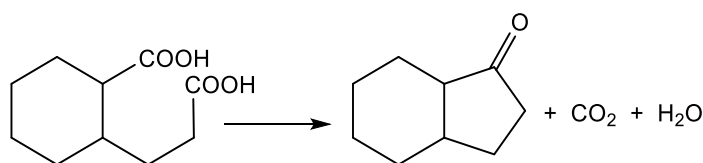
*Acizii cu carboxilii în pozițiile 1,6 și 1,7*, de tipul *acizilor adipic* și *pimelic*, se comportă iarăși în mod deosebit: la încălzirea acestor acizi cu anhidridă acetică, ei elimină apă și bioxid de carbon,



formând cetone ciclice. Acidul adipic dă naștere unei cetone cu un ciclu de cinci, iar acidul pimelic unei cetone cu un ciclu de șase atomi:

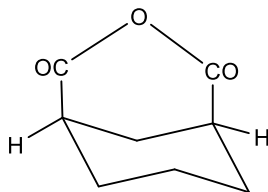


La fel se comportă acizii cu structuri mai complicate sau având cicluri în moleculă:

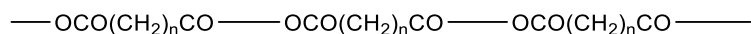


S-a arătat mai înainte că aceste reacții de ciclizare, care duc la cetone, se produc și la distilarea anumitor săruri ale acizilor dicarboxilici sau la încălzirea lor cu unii catalizatori (p. 664). De asemenea s-a arătat că acizii cu carboxilii și mai depărtați decât 1,7, și anume ajungând până la 1, 25, dau tot cetone ciclice când sunt supuși unui tratament similar.

Comportarea diferitelor categorii de acizi, la încălzire și deshidratare, servește ca metodă pentru stabilirea poziției carboxililor: formarea de anhidride este considerată ca o dovadă pentru poziția 1,4 sau 1,5, iar formarea de cetone pentru poziția 1,6 sau pentru poziții mai depărtate ale grupelor carboxil (G. Blanc, 1905). Această regulă trebuie însă aplicată cu prudență; ea nu este valabilă decât la acizii aciclici și la acizii ciclici de tipul celui formulat mai sus, ai căror carboxili, datorită rotației libere a catenei, se pot întâlni pentru a reacționa. Dimpotrivă, la acidul izoftalic (p. 754), cu toate că poziția carboxililor este 1,5, formarea unei anhidride este imposibilă din cauza configurației plane, rigide a moleculei. În schimb, acidul hexahidro-izoftalic (acidul 1,3-ciclohexan-dicarboxilic) poate forma o anhidridă internă a formei cis (v. alte exemple, p. 768):



Acizii dicarboxilici superiori cu formula generală  $(\text{CH}_2)_n(\text{COOH})_2$  ( $n > 4$ ) se transformă, sub acțiunea blândă a anhidridei acetice, în anhidride macromoleculare (W. A. Carothers, 1929):

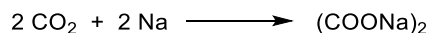


Acești compuși formează fibre și filme orientate, flexibile. La încălzire în vid înaintat acestea se descompun formând anhidride interne, ciclice, de tipul descris mai sus. Încălzite mai energic dau însă cetone ciclice, cu degajare

de CO<sub>2</sub>.

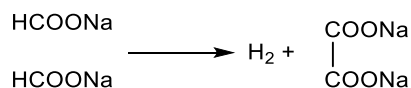
**Acidul oxalic (carboxilii în 1,2).** Sub formă de săruri de calciu și de potasiu, acidul oxalic este mult răspândit în vegetale. Mai rar se întâlnește sarea acidă de potasiu, „sarea de măcriș” (în măcriș, *Rumex acetosa* și în măcrișul iepurelui, *Oxalis acetosella*), care este cunoscută din secolul al XVII-lea. Acid oxalic liber se găsește în ciuperca de mușci, *Aspergillus niger*. Sarea de calciu a acidului oxalic se depune adesea din urină (pietre din bășică sau rinichi).

Se formează oxalat de sodiu prin trecerea bioxidului de carbon uscat peste sodiu, la 350°:



Un procedeu vechi, astăzi părăsit, pentru prepararea acidului oxalic, constă în topirea răzăturii de lemn, cu hidroxid de potasiu, la 280°. În aceste condiții se produce o degradare hidrolitică și oxidativă a polizaharidelor din lemn.

Procedeul modern de fabricație se bazează pe o curioasă reacție a formiatului de sodiu: prin încălzirea rapidă, a acestei substanțe, la 420°, se produce o descompunere violentă, cu degajare de hidrogen, și se formează oxalatul de sodiu:

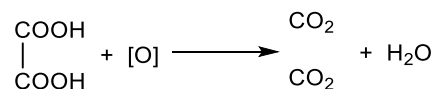


În aplicarea industrială a acestei reacții, temperatura se poate scădea la 290–300°, prin adăugarea unor mici cantități de hidroxid de sodiu. Oxalatul de sodiu obținut se transformă apoi, prin caustificare cu lapte de var, în oxalat de calciu insolubil și în hidroxid de sodiu. Acesta din urmă (în soluție) se reintroduce în fabricație pentru obținerea formiatului de sodiu prin procedeul arătat la pagina 750. Din oxalatul de calciu se eliberează acidul oxalic, prin descompunere cu acid sulfuric.

Acidul oxalic cristalizează cu două molecule de apă. Apa se poate îndepărta prin încălzire peste 100°; la 150° substanța începe a sublima și se topește la 189, 5°. (Despre formele cristaline ale acidului anhidru, v. p. 756).

Descompunerea termică a acidului a fost descrisă mai sus (p. 758).

Spre deosebire de termenii mai înalți ai seriei, acidul oxalic are proprietăți reducătoare. El este oxidat cantitativ de permanganatul de potasiu, în soluție acidă (v. o comportare asemănătoare a acidului formic):



Pe această reacție se bazează întrebuințarea acidului oxalic, ca etalon în oxidimetrie.

Acidul oxalic este toxic.

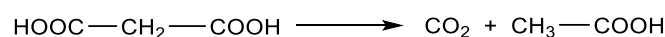
Se cunosc săruri acide și neutre ale acidului oxalic. Numai sărurile metalelor alcaline și ale amoniului sunt solubile în apă. Oxalatul de calciu, C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Ca · H<sub>2</sub>O, insolubil, se întrebuințează,

precum se știe, în chimia analitică. Oxalatul feric este sensibil la lumină și servește la prepararea hârtiilor albastre de copiat. Oxalații de argint și de mercur explodează la încălzire, descompunându-se în metal și bioxid de carbon.

Acidul oxalic servește în vopsitoria textilă, ca agent decolorant și în industria chimică.

**Acizi dicarboxilici cu carboxilii în poziția 1,3.** Prepararea celui mai simplu reprezentant al seriei, *acidul malonic*,  $\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$ , a fost descrisă mai sus (p. 754). Acidul malonic formează cristale cu p.t.  $135^\circ$ , foarte ușor solubile în apă (v. tabela, p. 756).

Cea mai importantă reacție a acidului malonic este *decarboxilarea*, care se produce deosebit de ușor, prin simplă încălzire câteva grade peste punctul de topire:

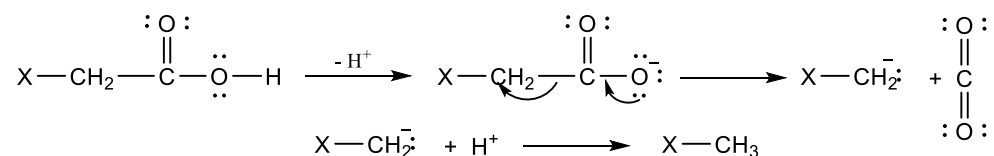


La fel se decarboxilează și omologii acidului malonic, adică toate acele substanțe care au două grupe carboxil legate de același atom de carbon.

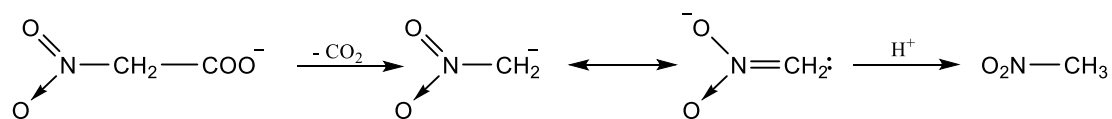
Mecanismul reacției de decarboxilare. La fel de ușor ca acidul malonic se decarboxilează și alți compuși cu formula generală:



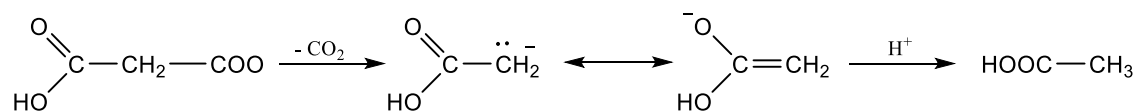
După cum se vede, grupele X sunt toate puternic atrăgătoare de electroni (prin efecte  $-\text{I}$  și  $-\text{E}$ ). Mecanismul cel mai probabil este: cedarea unui proton unei baze și eliminarea de  $\text{CO}_2$  cu formarea unui carbanion:



Reacția va decurge cu atât mai ușor, cu cât carbanionul  $\text{X}-\text{CH}_2^-$  este mai stabil, în cazul acidului nitroacetic, anionul ce ia naștere prin decarboxilare este identic cu anionul normal al nitrometanului, care, după cum se știe, este o specie stabilă (v. p. 542):



Un anion similar, dar nestabil, intervine ca intermediar în decarboxilarea acidului malonic:



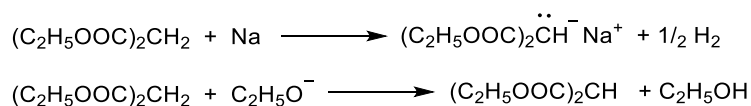
Prin măsurători cinetice, la decarboxilarea acidului nitroacetic (K. Pedersen, 1934) și a acidului dibrommalonic,  $\text{HOOC}-\text{CBr}_2-\text{COOH}$  (J. Muus, 1935), s-a dovedit că viteza de reacție este proporțională cu concentrația ionului de carboxilat, care este deci reactantul propriu-zis. Viteza de reacție nu variază dacă este de față brom. În prezența acestui reactiv, produșii de reacție sunt însă  $\text{O}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{Br}$ , respectiv  $\text{HOOC}-\text{CBr}_3$ . Acești compuși provin din combinarea rapidă a carbanionilor intermediari cu bromul (v. p. 197). Etapa lentă, determinantă de viteză, este deci formarea

carbanionului din ionul de carboxilat.

Reacțiile de decarboxilare ale acizilor liberi au un mecanism puțin diferit de cel arătat mai sus. În aceste reacții joacă un rol și unii intermediari ciclici (chelatici), după cum se va arăta în alt loc (vol. II, „Acizii  $\beta$ -cetonici“).

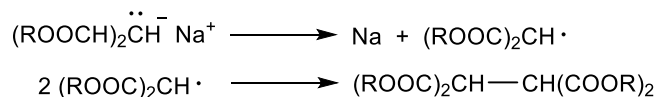
Carboxilii au o influență reactivantă asupra atomilor de hidrogen ai grupei  $\text{CH}_2$ . Această reactivitate se poate constata, în special, la esterii acidului malonic și se folosește în numeroase sinteze.

**Malonatul de etil**,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{COOC}_2\text{H}_5$ , sau „*esterul malonic*” este un lichid incolor, neutru, cu p. f. 198, 5° și miros plăcut. Atomii de hidrogen ai grupei  $\text{CH}_2$  au o reactivitate deosebită. Prin tratare cu sodiu metallic sau cu alcoxid de sodiu, unul dintre atomii de hidrogen ai grupei metilen se înlocuiește prin sodiu, obținându-se *esterul malonic sodat*:

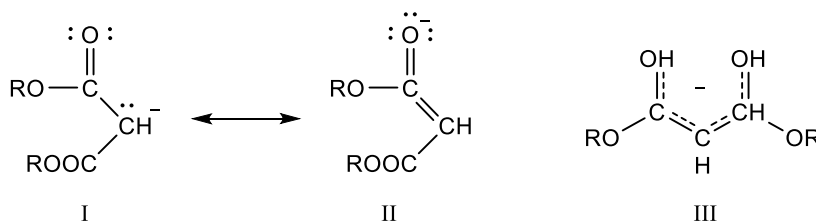


Esterul malonic sodat se precipită, în parte, sub forma unei mase brânzoase, când se toarnă ester malonic în alcool absolut în care, în prealabil, s-a dizolvat cantitatea necesară de sodiu. Suspensia aceasta se întrebuințează direct pentru sinteze. Esterul malonic sodat se poate obține însă și suspendat în dizolvanți fără hidroxil (benzen, eter). Se tratează, în acest caz, soluția esterului malonic în acești dizolvanți, cu sodiu metallic pulverizat.

S-a discutat mult, în literatura mai veche, dacă atomul de sodiu din esterul malonic sodat este legat de atomul de carbon al grupei metilenice, sau de unul din atomii de oxigen. În realitate, sodiul este unit printr-o electrovalență, ceea ce s-a stabilit prin electroliza esterului malonic sodat, în soluție alcoolică: anionul se transformă, la anod, în esterul acidului etan-tetracarboxilic, prin intermediul unui radical liber ( $\text{R}$ , în formulele următoare, înseamnă  $\text{C}_2\text{H}_5$ ):

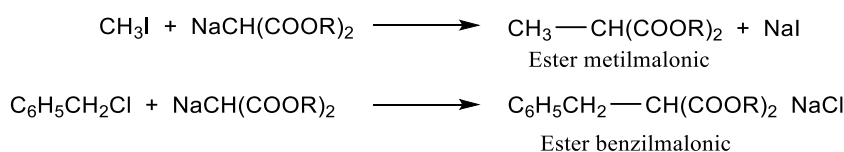


În ce privește structura anionului esterului malonic sodat, este evident că nici formula I cu o pereche de electroni imobilizată în întregime la carbon, în vecinătatea unei duble legături  $\text{C}=\text{O}$ , nici formula II care ar lua naștere din I, printr-o deplasare de electroni totală, nu reprezintă repartitia reală a electronilor, ci aceasta este intermediară între I și II. Mai probabilă este o repartitie uniformă a electronilor, într-un sistem de cinci atomi, ca aceea reprezentată în formula III.

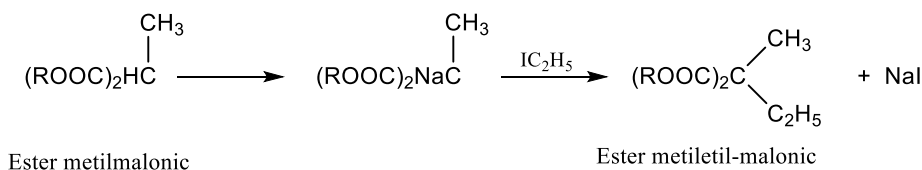


În majoritatea reacțiilor sale, esterul malonic sodat se comportă ca și cum ar avea formula I. Aceasta înseamnă că, în momentul reacției, printr-un efect dinamic de conjugare (p. 53), datorit influenței celui de-al doilea reactant, electronii se deplasează de la starea normală III la starea reprezentată prin I.

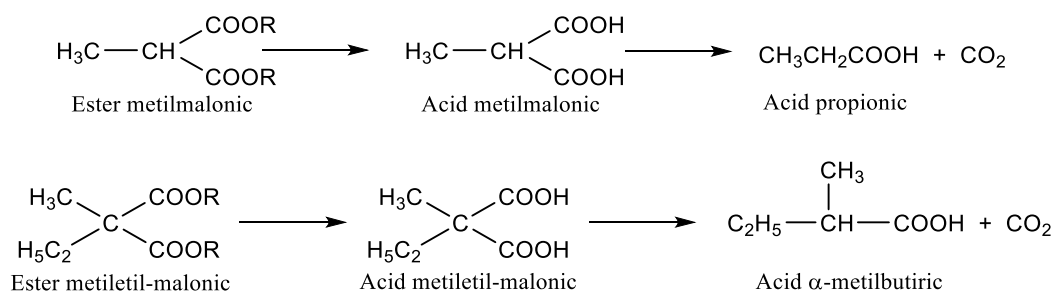
*Reacții.* 1. Esterul malonic sodat reacționează ușor cu combinațiile halogenate reactive și dă derivați ai esterului malonic, substituiți la carbon:



Esterii noi obținuți astfel mai conțin încă un atom de hidrogen care poate fi înlocuit cu sodiu și apoi cu grupe alchil. Se obțin esteri ai acizilor malonici dialchilați, de ex.:

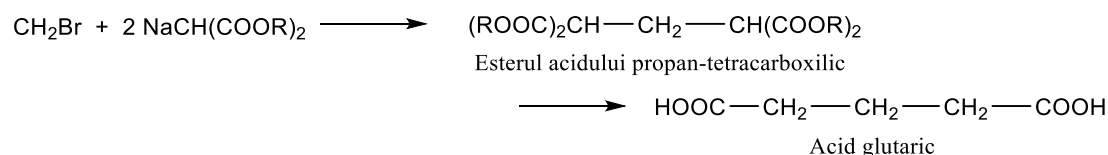


Prin saponificarea acestor esteri se formează acizii malonici corespunzători. Aceștia se decarboxilează, la încălzire, întocmai ca acidul malonic:



Prin asemenea reacții se pot sintetiza cei mai feluriți acizi monocarboxilici, cu catenă dreaptă sau ramificată.

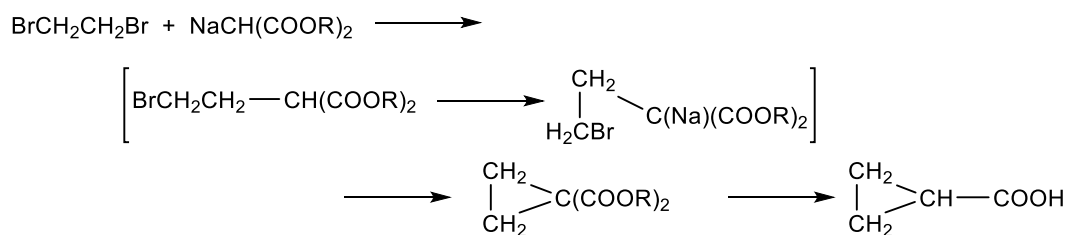
2. Cu compușii dihalogenați, esterul malonic poate reacționa în două moduri, după proporțiile întrebuințate: cu un mol de compus dihalogenat, la doi moli de ester malonic sodat, se obțin esteri care prin saponificare și decarboxilare trec în acizi dicarboxilici:



Reacția aceasta se poate extinde la sinteza tuturor acizilor dicarboxilici cu catenă normală și este limitată, în ce privește realizarea practică, numai de posibilitățile de a obține compușii halogenați necesari. Cu dibrometan se formează *acidul adipic*, cu 1, 3-dibrompropan, *acidul pimelic* etc.

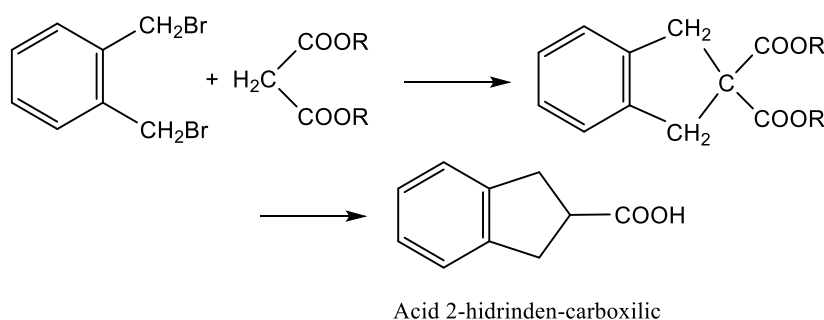
Tratând câte un mol de ester malonic și de compus dihalogenat, cu doi moli de alcoxid de

sodiu, se obțin acizi ai cicloalcanilor (Perkin jr.). Intermediar se formează un produs de reacție halogenat, neizolabil, care se ciclizează. Din 1, 2-dibrometan și ester malonic se obține *acidul ciclopropancarboxilic*:

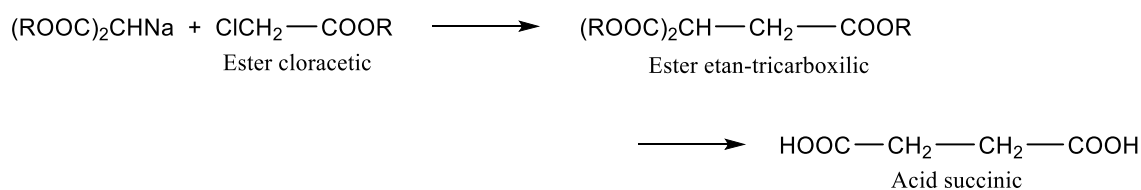


Calea aceasta este mult întrebuințată pentru obținerea acizilor cicloalcanilor, cu cicluri de trei până la șase atomi de carbon (v. p. 231).

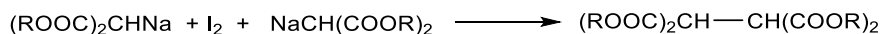
Pornindu-se de la compuși halogenați aromatici, cu halogen reactiv în catena laterală, se pot obține în mod asemănător acizi ciclici aromatici. Din dibrom-o-xilen, preparat prin bromurarea directă xilenului (în condiții homolitice), se obțin acizi ai hidrindenului (p. 370):



3. Acizi dicarboxilici se pot obține și prin condensarea esterului malonic sodat, cu esterii acizilor halogenați:



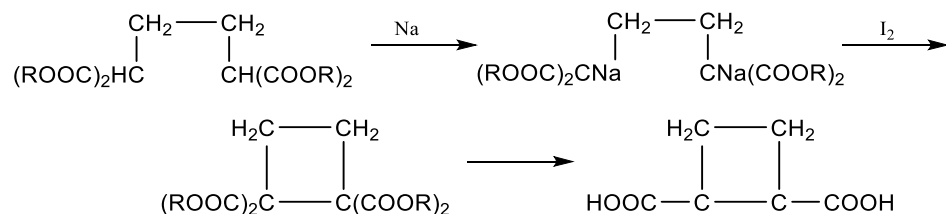
4. Prin acțiunea iodului asupra esterului malonic sodat se formează esterul acidului etan-tetracarboxilic:



Saponificarea acestuia duce la acidul tetracarboxilic respectiv, care trece, la încălzire, în *acid succinic*.

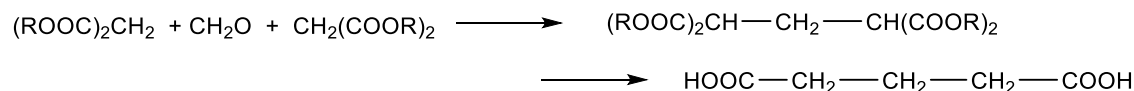
Reacția se poate aplica și intramolecular, la esterii tetracarboxilici preparați în modul arătat mai sus, obținându-se acizi ciclici. De ex., prin transformarea esterului butan-tetracarboxilic (preparat din ester malonic și dibrometan) în combinația disodată și prin tratarea acesteia cu iod,

se formează un ester tetracarboxilic al ciclobutanului, care prin saponificare și decarboxilare dă acidul 1, 2-ciclobutan-dicarboxilic (amestec de izomeri *cis* și *trans*):



Prin reacții similare se pot obține și acizii dicarboxilici cu carboxilii în poziția 1, 2, ai ciclopropanului, ciclopentanului și ciclohexanului.

5. Reactivitatea grupei  $\text{CH}_2$ , a esterului malonic, se manifestă și în condensări cu derivați carbonilici. Aldehidele reacționează după schema crotonică (v. p. 677) sau trimoleculară (cea din urmă în special la aldehidele alifatice, mai reactive). Din ester malonic și formaldehidă se obține astfel esterul acidului propan-tetracarboxilic care, după saponificare și decarboxilare, trece în *acid glutaric*:

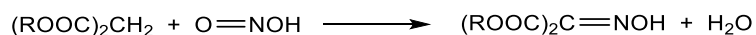


Drept catalizatori, în condensările de acest fel, se întrebuințează amine secundare, cum este piperidina.

6. Prin condensarea esterului malonic, cu ester ortoformic, în prezența anhidridei acetice, se obține *ester etoximetilen-malonic*:



7. Cu acidul azotos, esterul malonic se condensează ușor dând esterul izonitrozomalonic:



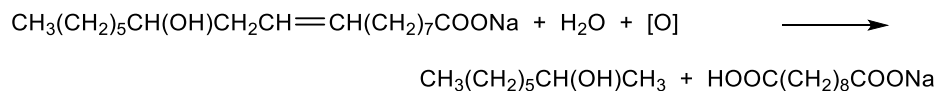
**Acizi dicarboxilici și policarboxilici alifatici superiori.** Metodele generale de preparare au fost descrise mai sus (p. 754), de asemenea importantele reacții de ciclizare ale acestor acizi, ducând la anhidride sau la cetone ciclice (p. 758).

*Acidul succinic*,  $\text{HOOC}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{COOH}$ , apare în cantități mici în organismele vii, unde joacă un rol fiziologic important (v. vol. II). Se găsește în chihlimbar (*succinum*) și în unii ligniți. În afară de reacțiile de formare menționate în paginile precedente, se poate obține ușor prin hidrogenarea acidului maleic (p. 784). Se topește la  $185^\circ$  și fierbe la  $235^\circ$ , descompunându-se în anhidridă succinică și apă. Anhidrida se formează ușor prin încălzirea acidului cu clorură de acetyl. Despre reacțiile de condensare ale acidului succinic și ale esterilor săi, cu aldehide și cetone,

v. p. 686; despre reacțiile anhidridei, v. p. 792.

*Acidul adipic*,  $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ , formează cristale frumoase (v. forma cristalină, p. 757), greu solubile în apă și eter, dar ușor solubile în alcool. Se obține industrial prin oxidarea ciclohexanonei (de obicei amestecată cu Ciclohexanol), cel mai bine cu acid azotic. Acidul adipic servește la fabricarea fibrei sintetice nylon 6, 6. Unii esteri ai acidului adipic sunt buni plastifianți.

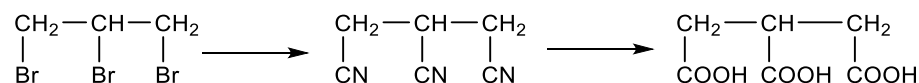
*Acidul sebacic*,  $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$  (v. constantele p. 756), se obține, alături de 2-octanol, prin descompunerea termică a ricinoleatului de sodiu (din ulei de ricin și hidroxid de sodiu):



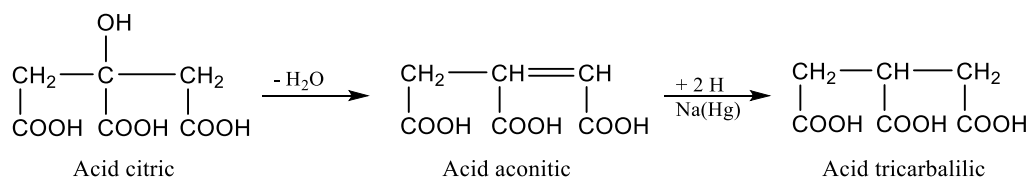
Unii esteri ai acidului sebacic sunt plastifianți prețioși, utilizați în industria maselor plastice.

*Acizi policarboxilici* se cunosc în număr mare, dar puțini au o însemnătate generală. S-au obținut, prin sinteză, acizi conținând până la 14 grupe carboxil în moleculă.

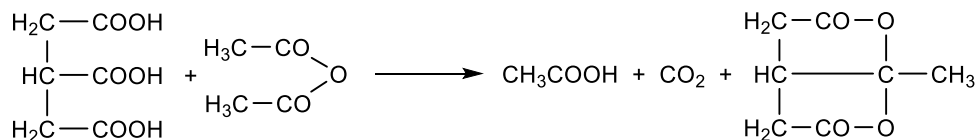
Printre acizii alifatici tricarboxilici vom menționa *acidul tricarbalilic* (p.t.  $166^\circ$ ), care a fost identificat în multe vegetale și se obține prin sinteză, pornindu-se de la 1, 2, 3-tribrompropan:



O altă sinteză pornește de la un acid nesaturat, *acidul aconitic*, care se obține ușor prin deshidratarea acidului citric (v. vol. II):

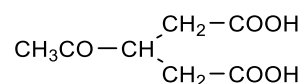


Prin încălzire cu anhidridă acetică, acidul tricarbalilic dă, printr-o curioasă reacție de anhidrizare și decarboxilare, o dilactonă (R. Fittig):

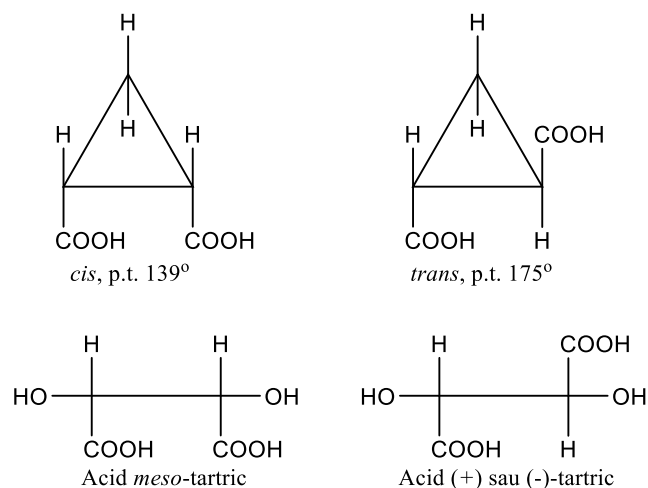


Acest compus trece, prin hidroliză, într-un acid  $\gamma$ -cetonc, acidul  $\beta$ -acetilglutaric:





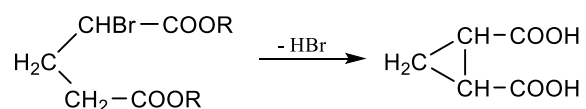
**Acizi dicarboxilici din seria cicloalcanilor.** Doi substituenți, într-o moleculă cicloalcanică, se pot afla fie în poziția *cis*, fie în poziția *trans*, în raport cu planul ciclului (v. p. 44). Ca exemplu menționăm cei doi *acizi 1, 2-ciclopropan-dicarboxilici* stereoizomeri:



Se va observa că acidul *cis*-ciclopropan-dicarboxilic corespunde, în ce privește așezarea substituenților, acidului *mezo*-tartric, inactiv, în timp ce acidul *trans*-ciclopropan-dicarboxilic are aceeași configurație ca acizii (+) și (–)-tartrici (p. 32) și este, prin urmare, un racemic.

În conformitate cu această prevedere a teoriei stereochemice, unul dintre acizii ciclopropan-dicarboxilici (cel cu p.t. 175°) poate fi scindat, prin intermediul sării sale de chinină (v. vol. II), într-un izomer dextrogir și unul levogir (p.t. 175°;  $[\alpha]_D^{27} \pm 84^\circ$ ). Acest acid are deci configurația *trans*) izomerul cu p.t. 139° nu este scindabil în enantiomeri și are deci configurația *cis*. Acidul *cis*-ciclopropan-dicarboxilic poate da naștere unei anhidride interne, spre deosebire de izomerul *trans*, în care carboxilii sunt prea depărtați în spațiu. Acidul *trans*-ciclopropan-dicarboxilic se transformă însă în anhidrida izomerului *cis* (cu descompunere parțială), când este încălzit la 300°.

Acidul *cis*-1, 2-ciclopropan-dicarboxilic (p.t. 139°) se obține (sub formă de anhidridă) prin decarboxilarea acidului ciclopropan-1, 1, 2, 2-tetracarboxilic (preparat, la rândul său, din esterul acidului propan-tetracarboxilic sodat, tratat cu iod; metodă analoagă cu cea de la p. 764). Acidul *trans*-ciclopropan-dicarboxilic (p.t. 175°) se formează pe calea descrisă înainte (p. 616) sau din esterul acidului  $\alpha$ -bromglutaric și hidroxid de potasiu alcoolic:



**Acizi ciclohexan-dicarboxilici.** Acizii 1,2,1,3 și 1,4-ciclohexan-dicarboxilici se obțin cel mai ușor prin hidrogenarea catalitică (Nichel Raney: 175°/100 at) urmată de hidroliză, a esterilor

metilici ai acizilor ftalic, izoftalic, respectiv tereftalic. Se obțin astfel amestecuri de izomeri *cis-trans*, care pot fi separați pe bază de solubilitate (așa de ex. acidul *cis*-1, 4-ciclohexan-dicarboxilic este solubil în cloroform, în timp ce izomerul său *trans* este insolubil).

Izomerii *trans* sunt formele stabile; izomerii *cis* se transpun în izomerii *trans* corespunzători, prin încălzire cu HCl conc. la fierbere sau la 180° și prin alte mijloace similare. Pe de altă parte, cei trei acizi ciclohexan-dicarboxilici și anume atât izomerii *cis* cit și *trans* dau naștere, prin tratare cu anhidridă acetică sau cu clorură de acetil, *anhidridelor izomerilor cis*. Din aceste anhidride se pot pune în libertate acizii *cis*, prin hidroliză cu apă. Există deci posibilitatea de a obține fie formele *cis*, fie formele *trans*.

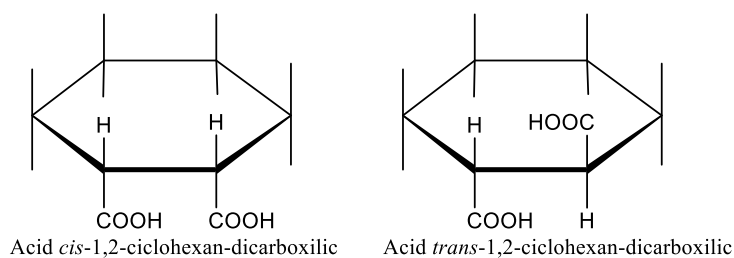
Cele trei perechi de izomeri *cis-trans* și anhidridele formelor *cis* au următoarele puncte de topire:

	p.t. al acidului <i>cis</i>	p.t. al anhidridei	p.t. al acidului <i>trans</i>
Acid 1, 2-ciclohexan-dicarboxilic	192°	32°	229° (racemic)
Acid 1, 3-ciclohexan-dicarboxilic	167°	187°	150° (racemic)
Acid 1, 4-ciclohexan-dicarboxilic	171°	cca. 160°	309°

Remarcabil este faptul că acidul *trans*-1, 2-ciclohexan-dicarboxilic poate forma (în afară de anhidrida *cis* ce ia naștere printr-o transpoziție) o anhidridă normală *trans* (p.t. 145°), posibilă datorită conformației neplane a celor două inele (situație similară ca la *cis-trans*-decalină). Anhidrida acidului *trans* este însă o formă labilă; încălzită câtva timp la temperatura de topire, ea se transformă în anhidrida acidului *cis*.

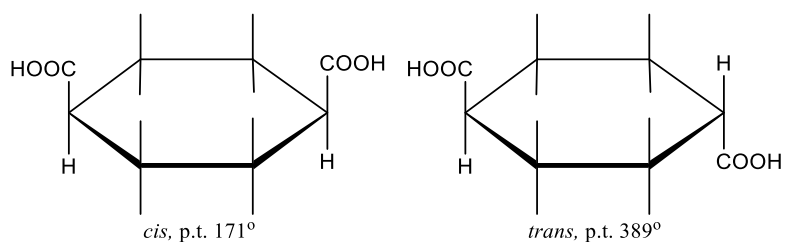
Acizii *cis* și *trans*-1,4-ciclohexan-dicarboxilici se transformă în anhidride macromoleculare filiforme (v. p. 759), când sunt tratați cu clorură de acetil. Încălzite în vid, ambele aceste anhidride se depolimerizează, dând anhidrida monomeră a izomerului *cis*.

Acidul *cis*-1, 2-ciclohexan-dicarboxilic este o formă *mezo*, nescindabilă, iar izomerul respectiv *trans* este o formă racemică (izomerii optic activi (+) și (–) ai acidului *trans*-1, 2-ciclohexan-dicarboxilic au p.t. 179–183° și  $[\alpha]_D = \pm 18,5^\circ$ ).



La fel, acidul *cis*-1,3-ciclohexan-dicarboxilic este nescindabil, iar acidul corespunzător *trans* este scindabil (izomerii (+) și (–) au p.t. 134° și  $[\alpha]_D \pm 23^\circ$ ).

La acizii 1,4-ciclohexan-dicarboxilici, niciunul din izomeri nu este scindabil în enantiomeri, deoarece ambii izomeri posedă plan de simetrie, respectiv nu posedă atomi de carbon asimetrici.



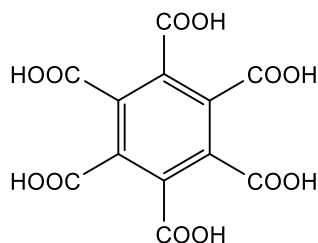
Numai izomerii cis-1, 2 și cis-1, 3-disubstituiți *cu doi substituenți identici* (cum sunt acizii cis-1, 2 și cis-1, 3-ciclohexan-dicarboxilici, discutați mai sus) sunt forme *mezo*, nescindabile (analoage acidului mezo-tartric). Orice modificare structurală, prin care cei doi atomi asimetrici devin neidentici, face posibilă apariția de izomeri optici (+), (–) și ale acestor forme *cis*. Așa de ex., monoanilidele acizilor cis-1, 2 și cis-1, 3-ciclohexan-dicarboxilici sunt scindabile în enantiomeri.

**Acizi di- și policarboxilici aromatici.** *Acidul ftalic, acid benzen-o-dicarboxilic*,  $C_6H_4(COOH)_2$ . Numele vine de la naftalină, din care acest acid a fost obținut întâia oară de Laurent, 1838. Oxidarea naftalinei se poate efectua cu dicromat și acid sulfuric, cu acid cromic în acid acetic sau cu permanganat. Un procedeu industrial, introdus în 1900 și aplicat câțva timp, se baza pe oxidarea naftalinei cu acid sulfuric fumans, în prezența sulfatului mercuric. Procedeu actual constă în oxidarea naftalinei în fază de vapori, cu aer, la presiunea obișnuită, peste un catalizator de pentoxid de vanadiu, la 400–450°. Cantitățile de naftalină produse de cocserii nefiind suficiente pentru a acoperi cererile mari de acid ftalic ale industriei, se mai utilizează ca materie primă, în procedeul oxidării cu  $V_2O_5$ , o-xilen izolat din gudroanele cărbunilor de pământ, din petrol sau obținut din fracțiuni de petrol  $C_8$ , prin dehidrogenare aromatizantă (p. 328). Prin acest procedeu se obține direct anhidridă ftalică, care este punctul de plecare al tuturor derivaților acidului ftalic (despre anhidrida ftalică și utilizările ei v. p. 792).

Acidul ftalic formează cristale albe, care se topesc, când sunt încălzite repede, în tubușor închis, la cca. 208°. Punctul de topire nu este net, fiindcă formarea anhidridei, cu eliminare de apă, începe înainte de topire.

*Acidul izoftalic, acid benzen-m-dicarboxilic*, se obține din m-xilen prin oxidare cu oxidanți (oxidarea cu aer, peste  $V_2O_5$ , duce la anhidridă maleică, întocmai ca la benzen, v. p. 783).

*Acidul tereftalic, acid benzen-p-dicarboxilic*, se obține din p-xilen prin oxidare cu aer, în fază lichidă, în prezență de naftenat de cobalt (p. 753). Din soluția sării de sodiu, acidul tereftalic precipită la rece, amorf, iar la cald, sub formă de ace cristaline. În apă și în dizolvanți organici este extrem de greu solubil. Prin încălzire sublimă pe la 300°. Esterul dimetilic, cristalizat, se topește, de asemenea, la temperatură înaltă, la 140°. Acidul tereftalic este una din materiile prime ale fibrei sintetice terilen.

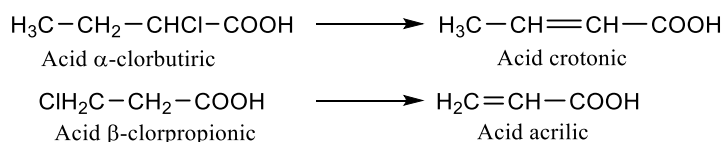


*Acidul benzen-hexacarboxilic, acidul melitic*, este interesant prin faptul că se formează, prin oxidare cu acid azotic și cu alți oxidanți puternici, din diverse specii de carbon negru: grafit, cărbune de lemn, cărbuni fosili, funingine, cel mai bine din cărbune activ, a cărui structură poroasă ușurează pătrunderea reactivului. Această reacție de oxidare constituie o interesantă confirmare chimică a existenței inelelor benzenice în cristalele de grafit, existență recunoscută

prin metodele fizice (p. 83). Acidul melitic (p.t.  $-288^{\circ}$ ) se dizolvă ușor în apă. Prin distilare cu calce sodată suferă decarboxilare completă, dând benzen.

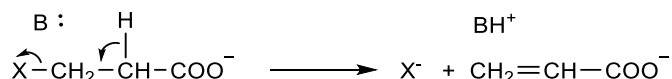
### 3. ACIZI NESATURAȚI

**Metode de preparare.** 1 *Metode de eliminare.* Se obțin acizi nesaturați prin eliminare de hidracid din acizii halogenați, sub acțiunea unor baze, cum sunt hidroxidul de potasiu în soluție alcoolică, dimetilanilina sau chinolina:

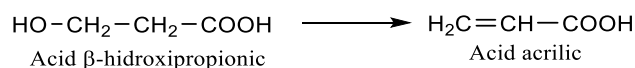


Reacția decurge deosebit de ușor când halogenul se află în poziția  $\beta$  față de carboxil.

Aceasta se explică prin faptul că în reacția de eliminare a hidracizilor, baza extrage un proton (v. p. 194). Protonul cel mai acid din moleculă se află în poziția  $\alpha$ , fiind activat atât de atomul de halogen, cât și de grupa carboxil (ambii atrăgători de electroni):

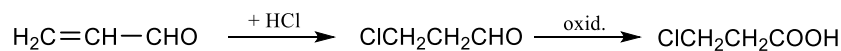


În mod asemănător se obțin acizi nesaturați prin eliminarea de apă din hidroxi-acizi, sub influența catalizatorilor acizi. Ușurința cu care se elimină apă din  $\beta$ -hidroxi-acizi amintește reacția analoagă a aldolilor (p. 684):



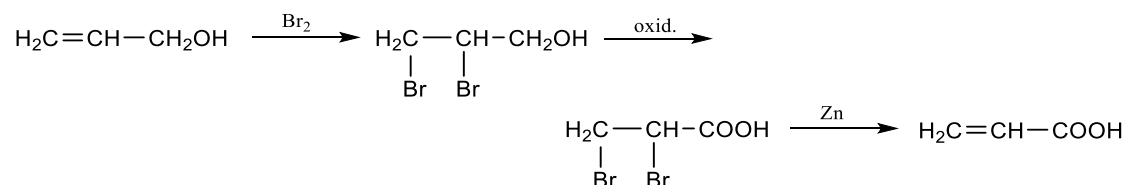
2. *Metode oxidative.* Se pot obține acizi nesaturați din aldehide nesaturate, prin oxidare. Reacția trebuie însă astfel condusă, încât să nu atace decât grupa carbonil, lăsând dubla legătură neatinsă. Am văzut mai înainte (p. 726) că numai oxidul de argint are această proprietate.

O altă cale pentru a trece de la aldehide nesaturate la acizi nesaturați constă în protejarea dublei legături  $\text{C}=\text{C}$ , prin adăugarea unui reactiv care, după ce s-a îndeplinit oxidarea, se elimină. Astfel, prin adăugarea acidului clorhidric la acroleină se obține aldehida  $\beta$ -clorpropionică, a cărei oxidare cu acid azotic duce la acidul  $\beta$ -clorpropionic. Din acesta se elimină apoi acid clorhidric, în modul arătat mai sus:



În mod asemănător se poate porni și de la un alcool nesaturat, de ex. de la alcoolul alilic. Dubla legătură se poate proteja prin adăugarea de halogen; în acest caz eliminarea halogenului se

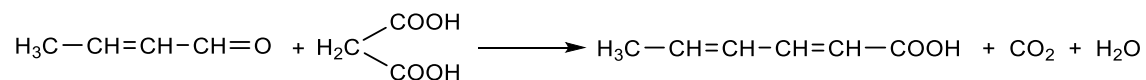
realizează cu zinc și acid acetic sau zinc și alcool:



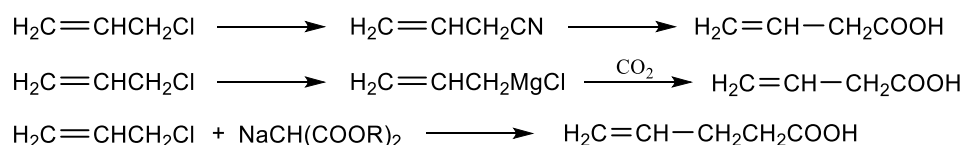
3. *Metode de condensare.* O metodă cu numeroase aplicații, prin care nu se pot obține însă decât acizi  $\alpha$ ,  $\beta$ -nesaturați, este condensarea aldehydelor sau cetonelor cu acizi sau cu unii derivați funcționali ai lor. Prin condensarea aldehydelor aromatice cu anhidridele acizilor alifatici se obțin derivați ai acidului cinamic (reacția Perkin); prin condensarea aldehydelor sau cetonelor alifactice, cu acid malonic, în prezența aminelor secundare și terțiare, se formează acizi alifatici  $\alpha$ ,  $\beta$ -nesaturați (reacția Knoevenagel) (v. p. 686):



În mod similar se obțin acizi polienici din aldehide nesaturate. Așa de ex. din crotonaldehidă se formează *acidul sorbic*:



4. Pornind de la compuși halogenați nesaturați (alții decât halogenurile de vinil), se pot obține acizi nesaturați, fie pe calea nitrilului, fie prin compus organo-magnezian și carboxilare, fie prin condensare cu ester malonic:



5. Se pot obține acizi nesaturați prin hidrogenarea parțială a acizilor acetilenici (p. 781).

**Proprietăți fizice.** Acizii nesaturați sunt, în general, acizi mai tari decât cei saturați.

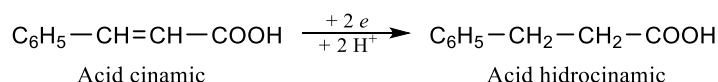
Influența dublei legături este cu atât mai mare, cu cât este mai apropiată, în catenă, de carboxil, după cum se vede din următoarele constante de aciditate (comparați cu tabela, p. 747):

	$K_a \cdot 10^5$		$K_a \cdot 10^5$
$\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$	5, 56	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOOH}$ ( <i>trans</i> )	2, 04
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{COOH}$	4, 62	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{COOH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	5, 01
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	2, 11	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{COOH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	0, 96
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	1, 90		

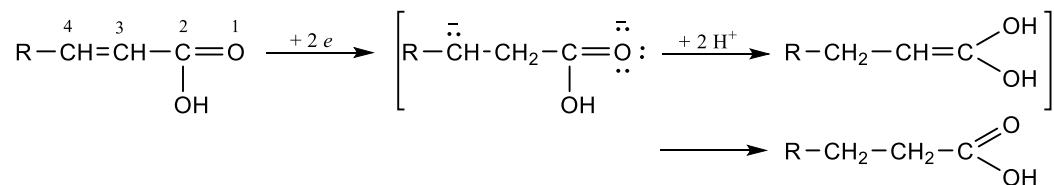
Mulți dintre acizii nesaturați apar în forme izomere geometrice, *cis-trans*.

**Reacții 1.** Grupa carboxil formează, în mod normal, săruri și derivați funcționali: cloruri acide, esteri, amide etc.

2. *Hidrogenarea dublei legături C=C.* Dubla legătură alchenică din acizii nesaturați se hidrogenează cu hidrogen, în cataliză heterogenă (Ni, Pt, Pd), oricare ar fi poziția ei în catenă. Când dubla legătură se află în poziția  $\alpha, \beta$  față de carboxil, ea poate fi hidrogenată și cu „hidrogen în stare născândă” de ex. prin tratarea sării de sodiu a acidului în soluție apoasă cu amalgam de sodiu:

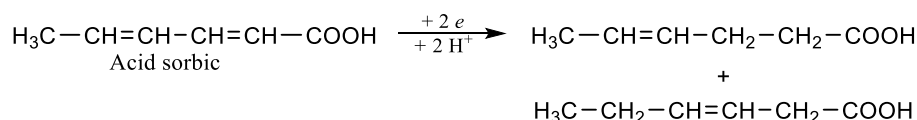


După cum se vede, carboxilul activează considerabil dubla legătură adiacentă, pentru adăția de electroni. După teoria lui Thiele (modernizată), reactivitatea deosebită a acizilor  $\alpha, \beta$ -nesaturați, față de electronii cedăți de metale, s-ar datori unei adății a acestora în poziția 1, 4 a sistemului conjugat:

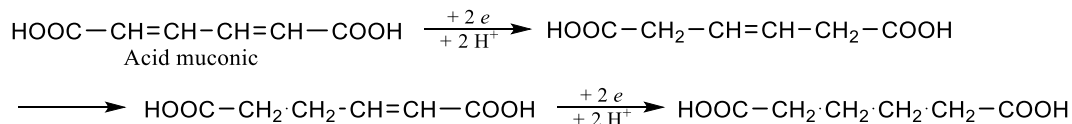


Dovezi experimentale exacte, pentru structura intermediarilor formulați mai sus, lipsesc însă.

a. Prin hidrogenarea acidului sorbic, cu amalgam de sodiu, se obține un amestec de doi dihidro-derivați, unul provenit dintr-o adăție 1, 4, celălalt dintr-o adăție 1, 6, în sensul teoriei lui Thiele:

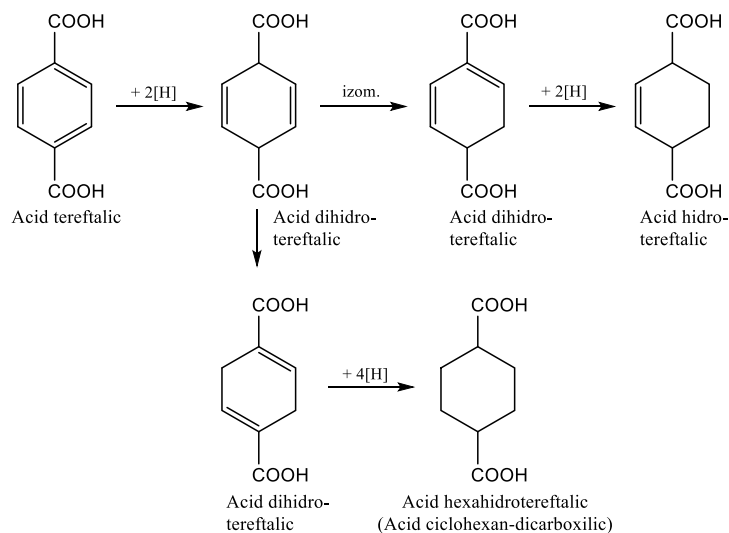


b. *Acidul muconic* dă, prin hidrogenare cu amalgam de sodiu, *acidul dihidromuconic*, care fiind un acid  $\beta, \gamma$ -nesaturat nu se poate hidrogena mai departe prin această metodă. Prin fierberea acidului dihidromuconic cu hidroxid de sodiu conc. se produce o deplasare a dublei legături (v. mai departe), iar noul acid dihidromuconic obținut poate fi hidrogenat cu amalgam de sodiu, până la acidul saturat corespunzător, acidul adipic:

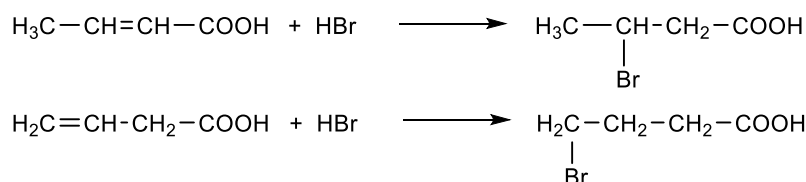


c. Este interesant că grupa carboxil poate influența, printr-un efect asemănător de conjugare, și legăturile aromatice, făcându-le apte de a se hidrogena cu amalgam de sodiu sau cu sodiu și alcool. Vom menționa hidrogenarea *acidului tereftalic* (Baeyer, 1872), o lucrare care a adus, la timpul ei, o contribuție importantă la stabilirea structurii

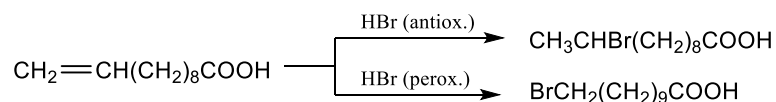
benzenului. Primul produs izolabil este aici *acidul dihidrotereftalic*, care nu poate fi hidrogenat mai departe fiindcă ambele legături duble se află în poziția  $\beta, \gamma$  față de carboxili. Prin încălzirea acestui acid cu apă, una din legăturile duble migrează în  $\alpha, \beta$ - Prin tratament mai energic, cu hidroxid de sodiu, se izomerizează, în același mod, ambele legături duble. Acizii noi rezultați, fiind acizi  $\alpha, \beta$ -nesaturați, se pot hidrogena mai departe cu amalgam de sodiu:



3. *Adiții de reactanți electrofili.* Halogenii se adăunează normal la dubla legătură C=C. Prin adiția hidracizilor la acizii  $\alpha, \beta$ -nesaturați se obțin acizi  $\beta$ -halogenați, iar la acizii  $\gamma$ -nesaturați se obțin, de obicei, acizi  $\gamma$ -halogenați:

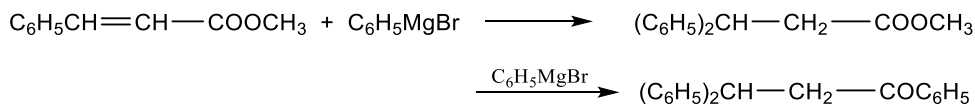


Această orientare a adiției (contrară regulii lui Markovnikov) se datorește efectului inductiv, atrăgător de electroni, exercitat de carboxil asupra dublei legături (v. o comportare similară la aldehidele și cetonele nesaturate, p. 726). Efectul acesta dispare când dubla legătură C = C este mai depărtată în catenă de grupa carboxil. Astfel, acidul undecilenic (p. 709) adăunează acidul bromhidric la un atom de carbon secundar, ca orice alchenă cu dublă legătură marginală. În „condiții peroxidice” (p. 424) acidul undecilenic adăunează însă bromul la marginea catenei:



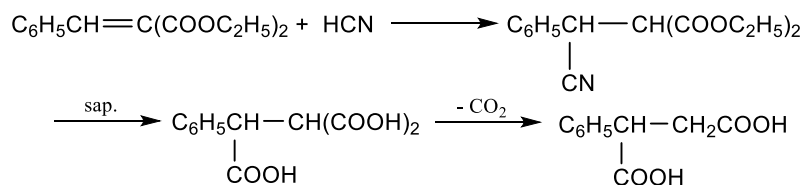
4. *Adiții de reactanți nucleofili.* La acizii  $\alpha, \beta$ -nesaturați și la derivații lor funcționali (esteri, nitrili) se adăunează și reactanți nucleofili (adică reactivi ce se adăunează în mod normal la grupa carbonil). Reacțiile de acest tip se datoresc efectului de conjugare exercitat de grupa carboxil asupra dublei legături (v. și p. 727). Nu întotdeauna se poate prevedea mersul unei

asemenea reacții. Vom cita aici câteva exemple:

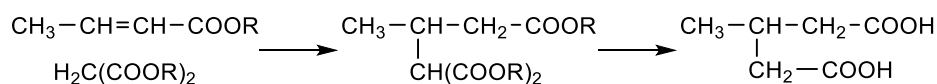


Același ester al acidului cinamic, tratat cu  $\text{CH}_3\text{MgI}$ , dă însă numai  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHC}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$ .

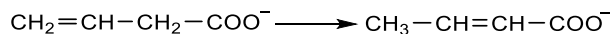
Esterul benzilidenmalonic (p. 686) adăunează acid cianhidric, sub influența catalitică a bazelor slabe, și dă un ester-nitril, care, prin saponificare, trece într-un acid tricarboxilic. Încălzit până la punctul de topire, acesta se decarboxilează, trecând în *acidul fenilsuccinic*.



Esterii acidului Crotonic și ai acidului cinamic adăunează, în mod similar, ester malonic sodat (reacție Michael, v. vol. II):

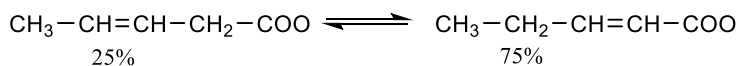


5. *Deplasarea dublei legături. a. Prin mecanism carbanionic.* Prin încălzirea acizilor  $\beta$ ,  $\gamma$ -nesaturați cu o soluție de hidroxid alcalin, la 100°C, se produce o deplasare a dublei legături în poziția  $\alpha$ ,  $\beta$  (R. Fittig, 1880; R. P. Linstead, 1927). Astfel, acidul vinilacetic trece în acid crotonic:

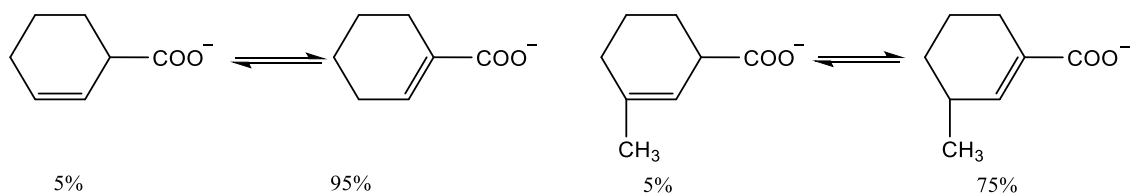


(La fel se izomerizează și acidul  $\beta$ -metil-vinilacetic.)

Reacția, în cazul de mai sus, este cantitativă și ireversibilă. La acidul  $\beta$ ,  $\gamma$ -pentenoic se stabilește însă un echilibru (catalizator KOH de 25%):

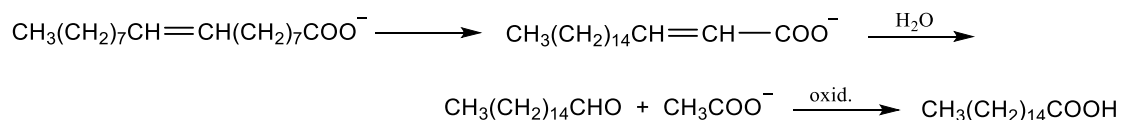


Un substituent alchilic ( $\text{CH}_3$ ) în poziția  $\alpha$  favorizează izomerul  $\alpha, \beta$ ; un substituent alchilic în poziția  $\gamma$  deplasează, dimpotrivă, echilibrul spre izomerul  $\beta, \gamma$ . Echilibre similare au fost observate și la acizii ciclici:

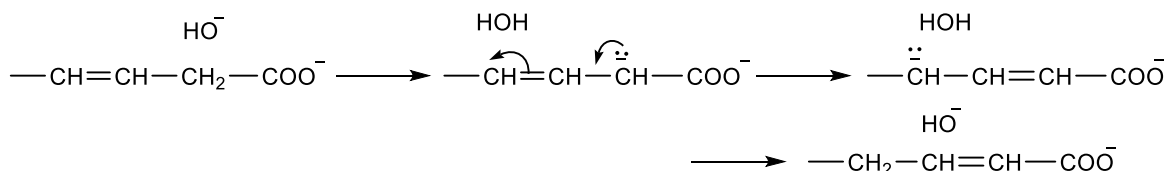




După cum se vede, există o tendință pronunțată de deplasare a dublei legături spre grupa carboxil. Când dubla legătură este mai depărtată de carboxil ( $\gamma, \delta$ ), simpla fierbere cu o soluție de hidroxid alcalin este fără influență. În acest caz, topitura alcalină produce o deplasare a dublei legături, dar totodată și o rupere a moleculei (prin decondensare crotonică, urmată de oxidare). Astfel, acidul oleic trece, prin topitură alcalină, în acid palmitic și acid acetic (F. Varrentrapp, 1840):



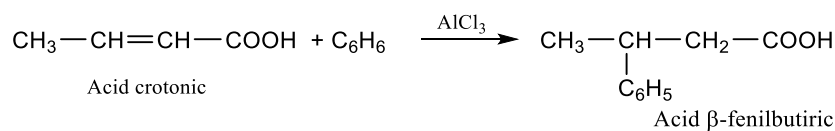
Mecanismul reacției de deplasare a dublei legături se bazează pe cedarea unui proton, acceptat de catalizatorul bazic. În carbanionul format se produce o deplasare electromeră, din cauza respingerii electrostatice dintre cele două sarcini negative:



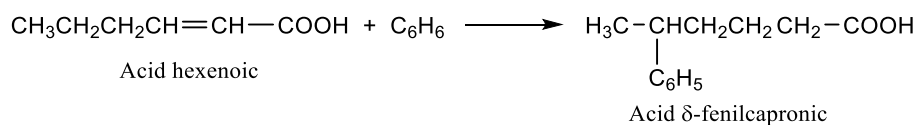
Din aceeași cauză, substituenții alchilici (respingători de electroni) vor favoriza deplasarea de electroni, în sensul formulat mai sus, când se află în poziția  $\alpha$ , dar se vor opune unei asemenea migrări când sunt situați în poziția  $\gamma$ . Faptele experimentale confirmă această prevedere a teoriei, după cum s-a arătat.

De multe ori se observă, în cursul încălzirii acizilor nesaturați cu hidroxizi alcalini, o adiție de apă la dubla legătură, cu formare de hidroxi-acizi. Atât acizii  $\alpha$ ,  $\beta$ - cat și acizii  $\gamma$ ,  $\delta$ -nesaturați dau  $\beta$ -hidroxi-acizi. Adiția apei (mai exact a ionului hidroxil) la acizii  $\alpha$ ,  $\beta$ -nesaturați este adiția unui reactant nucleofil, de tipul discutat mai sus; în cazul acizilor  $\beta$ ,  $\gamma$ -nesaturați se produce întâi o izomerizare la acidul  $\alpha$ ,  $\beta$  și apoi o adiție de apă. Această reacție de adiție de apă nu are o legătură imediată cu mecanismul deplasării dublei legături, cum se credea înainte.

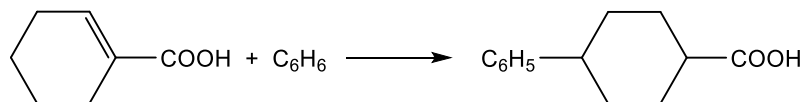
*b. Deplasarea dublei legături prin mecanism carbocationic.* Acizii nesaturați reacționează cu benzenul, în prezența clorurii de aluminiu, întocmai ca alchenele simple (p. 331); se produce o adiție a benzenului la dubla legătură:



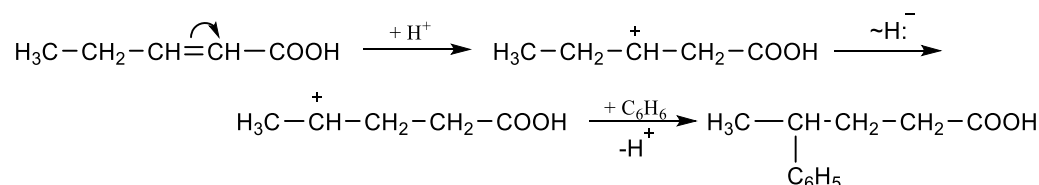
În cazul acizilor  $\alpha$ ,  $\beta$ -nesaturați cu o catenă mai lungă, grupa fenil nu se leagă de unul dintre atomii de carbon ai dublei legături, ci intră în poziții mai depărtate de grupa carboxil (nu însă la grupa metil terminală) (Nenițescu și I. Gavăt, 1935):



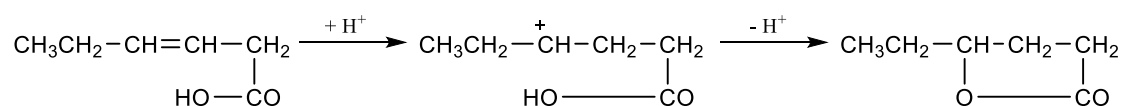
Acidul ciclohexen-carboxilic reacționează în mod asemănător; grupa fenil intră în poziția 4 față de carboxil, și nu în poziția 2, cum ar fi de așteptat:



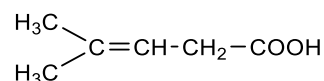
După cum se vede, în aceste reacții se produce formal o deplasare a dublei legături, *in sens opus* aceleia provocate de catalizatorii bazici. Mecanismul este următorul: prin fixarea unui proton, la dubla legătură, se formează un carbocation. În acesta are loc deplasarea unui ion de hidrură,  $H^-$ , de tipul cunoscut (p. 469). Direcția acestei deplasări este determinată de efectul inductiv, atrăgător de electroni, al grupei  $COOH$  *neionizate*. În faza finală are loc o reacție Friedel-Crafts cu benzenul:



6. *Lactonizare*. Acizii  $\beta$ ,  $\gamma$ - și  $\gamma$ ,  $\delta$ -nesaturați se transformă în  $\gamma$ -lactone când sunt tratați cu acid sulfuric de 50% la temperatura camerei, de ex.:



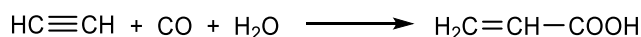
Acidul  $\alpha$ ,  $\beta$ -hexenoic poate fi și el transformat în aceeași lactonă, dar numai prin încălzire la  $140^\circ$ , cu acid sulfuric de 50%. Lactonizarea este precedată, în cazul acesta, de o izomerizare cationică, de tipul descris mai sus. Acidul  $\beta$ ,  $\gamma$ -nesaturat, cu catenă ramificată:



se transformă în lactonă prin simplă încălzire, fără acid sulfuric (Fittig; Linstead). Carbocationul terțiar, ce apare ca intermediar în această reacție, fiind deosebit de stabil, nu mai este necesară intervenția catalitică a unui acid tare, ci este suficientă aciditatea carboxilului.

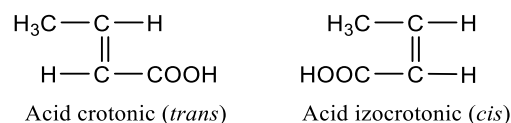
**Reprezentanți mai importanți ai clasei.** *Acidul acrilic*,  $CH_2=CHCOOH$ , p. f.  $140^\circ$ , p.t.  $13^\circ$ , este un lichid cu miros înțepător.

Metodele de preparare, indicate mai sus (p. 770), pornesc de la materii prime relativ greu accesibile. Metodele industriale se bazează pe hidroliză acrilonitrilului (v. p. 844), pe piroliza acidului lactic (cel mai bine ca acetat) sau pe reacția dintre acetilenă, oxid de carbon (nichel-carbonil) și apă (W. Reppe, 1945):



Acidul acrilic este miscibil cu apa în orice proporție. Atât acidul liber cât și derivații săi funcționali (esteri, nitril) se polimerizează extrem de ușor, după schema vinilică.

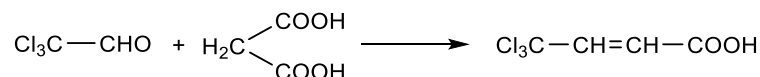
*Acizi nesaturați din seria C<sub>4</sub>*. Dintre cei patru acizi izomeri ai acestei serii vom menționa întâi o pereche de izomeri geometrici:



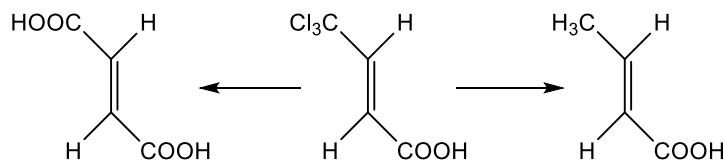
Acidul crotonic se prepară prin metodele arătate mai sus. Acidul izocrotonic se formează în unele sinteze, alături de acidul crotonic, și se poate obține din acesta, prin expunere la lumina ultravioletă.

*Acidul crotonic* este cristalizat (p.t. 72°, p. f. 180°); *acidul izocrotonic* este lichid la temperatura obișnuită (p.t. 15°, p. f. 169°). Ambii dau, la hidrogenare, acid butiric, iar la oxidare, acid oxalic și acid acetic, prin ruperea dublei legături. Amândoi acizii au deci formule de structură identice și se deosebesc numai prin configurația sterică. Acidul Crotonic este forma stabilă; acidul izocrotonic se transformă în acid crotonic, prin încălzire la 100°.

Configurația acidului Crotonic a fost stabilită pornindu-se de la acidul γ-triclor-crotonic, obținut prin condensarea cloralului cu acid malonic:



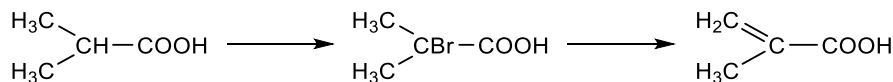
Prin reducerea acestui acid se înlocuiește clorul cu hidrogen și se obține acidul crotonic obișnuit; prin hidroliza lui se formează acidul fumaric (Auwers):



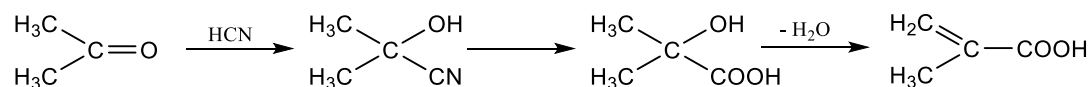
Urmează de aici că acidul crotonic obișnuit are aceeași configurație ca acidul fumaric, iar configurația acestui acid a fost stabilită prin metoda ciclizării (p. 43).

*Acidul vinilacetic*.  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{COOH}$ , p.t. -39°, p. f. 163°, se obține prin condensarea halogenurilor de alil cu cianură de sodiu și saponificarea nitrilului obținut. Acizii și bazele îl izomerizează ușor la acid crotonic.

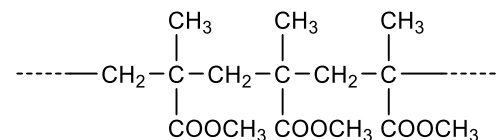
*Acidul metacrilic* (metilacrilic) se poate prepara pornindu-se de la acidul izobutiric prin bromurare și eliminare de acid bromhidric:



O altă metodă, care se aplică și în tehnică, pornește de la cianhidrina acetonei care, tratată cu acid sulfuric concentrat, se saponifică și totodată elimină și o moleculă de apă:

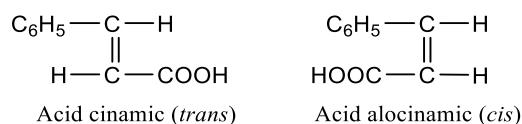


Acidul metacrilic este un lichid cu p. f. 160°. Ca și acidul acrilic, și mai ușor încă decât el, acidul metacrilic se polimerizează. Produsul de polimerizare al esterului metilic este o masă perfect transparentă, dură, ușor de lucrat, purtând numele industrial de *sticlă organică* (*sticlă plexi*). Polimerizarea are loc după schema vinilică (p. 265) și duce, prin urmare, la esteri poli-metacrilici, cu macromolecule filiforme (cu greutatea moleculară cca. 1 000 000):



Procedeul industrial de polimerizare, întrebuințat în acest caz, este al polimerizării în bloc. Produsul are proprietăți termoplastice și o mare rezistență mecanică.

*Acizi nesaturați aromatici.* Acidul  $\beta$ -fenilacrilic există în forma a doi izomeri geometrici, *acidul cinamic* și *acidul alocinamic*:

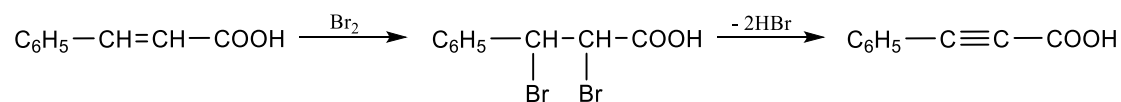


Amândoi se găsesc și în natură: acidul cinamic, liber, în uleiul de scorțișoară (v. p. 729) și esterificat, în multe rășini și balsamuri (storax, balsam de Peru și de Tolu). Acidul alocinamic, esterificat cu un alcaloid înrudit cu cocaina, se izolează din frunzele arbustului de coca sud-american.

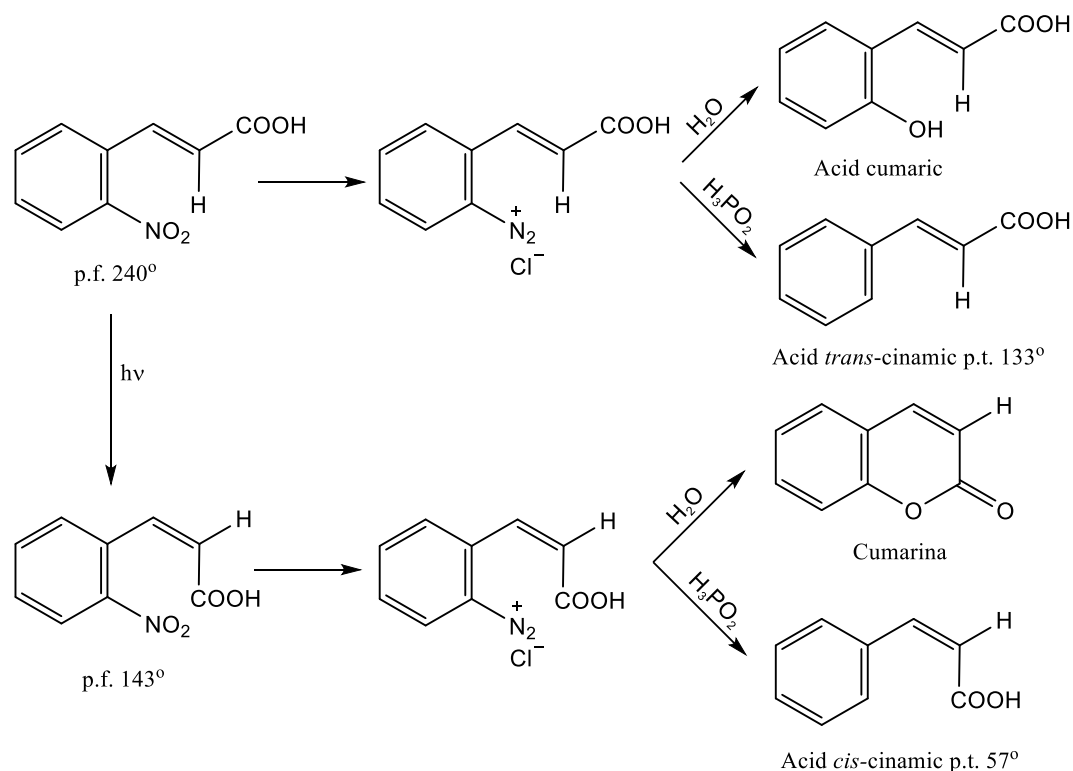
Acidul cinamic se obține sintetic prin reacția Perkin; acidul alocinamic se formează prin acțiunea luminii ultraviolete asupra acidului cinamic și prin hidrogenarea acidului fenilpropionic.

Acidul cinamic are p.t. 133°. Acidul alocinamic apare în trei forme cristaline polimorfe, cu p.t. 68° (acidul alocinamic Liebermann), 57° (acidul izocinamic Liebermann) și 38–46° (acidul izocinamic Erlenmeyer sen. ). S-a crezut multă vreme că cei trei acizi alocinamici sunt reprezentanții unei izomerii de un tip nou. Mai târziu s-a recunoscut însă că deosebirea dintre cei trei acizi se manifestă numai în stare solidă, iar în stare topită și în soluție proprietățile fizice (absorbția luminii, conductibilitatea electrică etc. ) sunt identice. Cei trei acizi alocinamici nu sunt deci izomeri, ci forme polimorfe cristaline ale aceleiași substanțe.

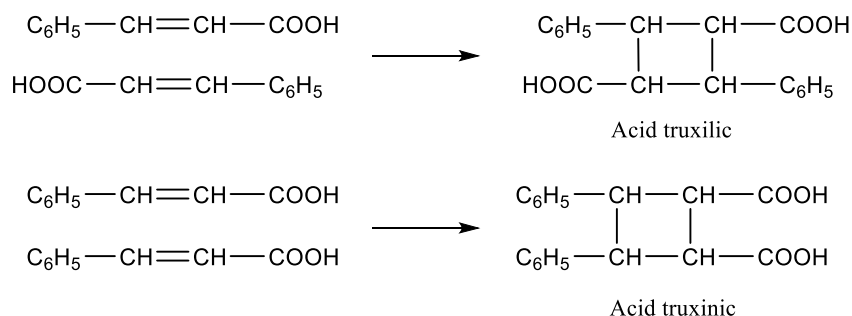
Prin hidrogenare cu amalgam de sodiu sau catalitic, atât acidul cinamic cât și acidul alocinamic trec în *acidul hidrocinamic* (acid  $\beta$ -fenilpropionic),  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ . Bromul se adăunează la dubla legătură și dă *acizii dibrom-hidrocinamici*, și anume cele două forme racemice diastereoizomere *treo* și *eritro* (v. p. 31). Dacă se elimină acid bromhidric din aceste substanțe, prin metoda generală (p. 284) se formează un acid cu triplă legătură, *acidul fenilpropionic*:



Din toate aceste reacții reiese că cei doi acizi, cinamic și alocinamic, sunt stereoizomeri. Dovada configurației a fost adusă (de Stoermer, 1912) pornind de la faptul că există doi acizi o-nitrocinafici: unul; stabil, cu p.t. 240°, obținut din o-nitrobenzaldehydă prin sinteză Perkin; altul, labil, cu p.t. 143°, și care se formează din cel dintâi sub influența luminii ultraviolete. Din acidul cu p.t. 240°, se obține, prin reducere, diazotare și fierbere, acidul cumaric, iar prin diazotare și reducere cu acid hipofosforos, acidul cinamic cu p.t. 133°; acest acid are deci configurația *trans*, întocmai ca acidul cumaric (acidul *trans*-o-hidroxicinamic). Din acidul nitro-cinamic cu p.t. 143° se formează, prin aceleași transformări, *cumarina* (lactona acidului *cis*- o-hidroxicinamic care nu poate exista liber) și acidul cinamic cu p.t. 57°; acest acid are deci configurația *cis*:



Sub acțiunea luminii, acidul cinamic suferă o ciclodimerizare (p. 234), ducând la *acizii truxilici* sau *truxinici*:



Din forma cristalină polimorfă a acidului *trans*-cinamic (numită forma  $\alpha$ ) se formează unul dintre acizii truxilici stereoizomeri (acidul  $\alpha$ -truxilic); din cealaltă formă cristalină ( $\beta$ ) a aceluiași acid se formează stereoizomerul acidului truxinic numit acidul  $\beta$ -truxinic. Există cinci acizi truxilici și șase acizi truxinici (izomeri geometrici prin pozițiile diferite ale grupelor C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> și COOH față de inelul ciclobutanic), toți cunoscuți. Unii dintre acești izomeri sunt racemici scindabili în enantiomeri. Acidul  $\alpha$ -truxilic și acidul  $\beta$ -truxinic au fost izolați și din frunzele de coca (*Erythroxylon coca*), unde se găsesc legați de alcaloizi însoțitori ai cocainei.

*Acizi nesaturați cu mai multe legături duble în moleculă.* Un reprezentant al acestei clase este *acidul sorbic*, din fructele scorușului de munte (*Sorbus aucuparia*). Se prepară sintetic prin condensarea aldehidei crotonice cu acid malonic, în prezența piridinei:



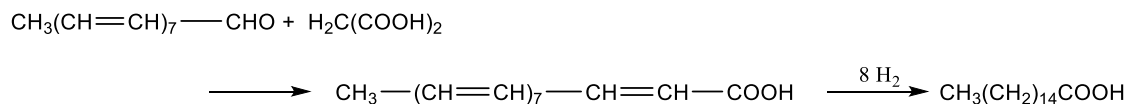
Acidul sorbic formează cristale cu p.t. 134°.

Prin aplicarea unei metode asemănătoare la aldehidele polienice descrise mai înainte (p. 679), au fost obținuți *acizi polienici* cu formula generală:

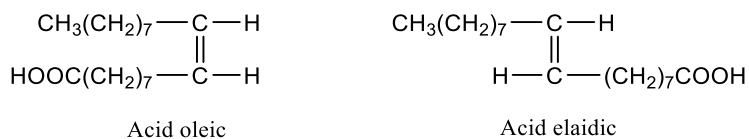


în care  $n$  are valori de la 3 până la 8. Acizii din această serie, cu  $n$  mai mare decât 4, sunt colorați, și anume galben ( $n = 4$ ), galben închis ( $n = 5$ ) până la roșu cărămiziu la termenii superiori.

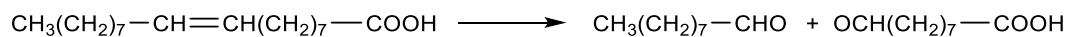
Pornind de la acești acizi polienici, s-au realizat interesante sinteze ale acizilor grași superiori. Astfel, hexadecaheptanalul, condensat cu ester malonic, dă un acid polenic cu 8 duble legături care, prin hidrogenare catalitică, trece în acid stearic:



*Acizi nesaturați superiori din grăsimi.* Acidul 9-octadecenoic,  $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ , este cunoscut sub forma a doi izomeri geometrici, *acidul oleic* și *acidul elaidic*. Acidul oleic este unul dintre cei mai importanți acizi conținuți în grăsimi, după cum se va arăta mai departe. Acidul elaidic nu se găsește în grăsimile naturale; se formează din acid oleic sub influența catalitică a unei mici cantități de acid azotos (care acționează prin hipoazotida,  $\text{NO}_2$ , cu caracter de radical liber, pe care o degajă). Acidul oleic este un lichid incolor și inodor, când este în stare pură, cu p.t. 13, 3° și 16, 2° (dimorf) și p. f. 223°/10 mm. Acidul elaidic este solid; p.t. 51°, p. f. 225°/10 mm.

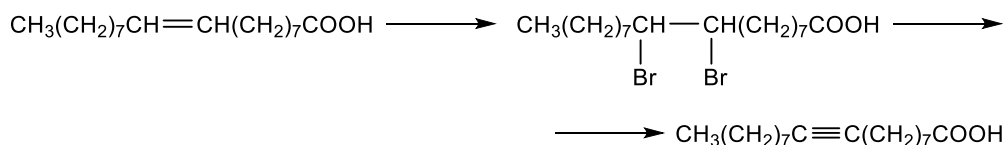


Prin hidrogenare catalitică, ambii izomeri se transformă în acid stearic,  $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$ . Locul dublei legături s-a stabilit prin oxidare, care se realizează cel mai bine cu ozon: se obține aldehida pelargonică și semialdehida acidului acelaic, care se pot transforma apoi, prin oxidare, în acidul pelargonic și acidul acelaic:

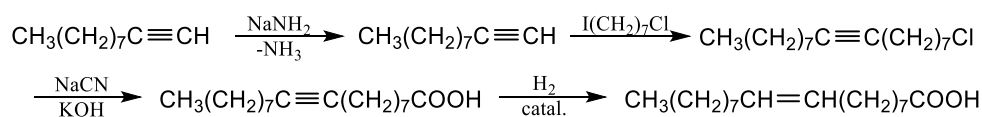


Legătura dublă se află deci între atomii 9 și 10. Prin adiție de brom, la acizii oleic și elaidic, se obțin doi *acizi dibromstearici* stereoisomeri. Prin tratarea acestora cu hidroxid de potasiu, în

soluție alcoolică, ei elimină acid bromhidric și se formează un acid cu triplă legătură, *acidul stearolic*:



O sinteză a acidului oleic a fost realizată pe calea următoare (F. M. Strong, 1950):



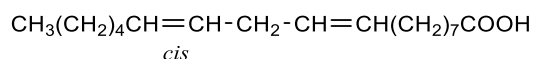
Caracteristic, în această sinteză și în altele similare, este utilizarea derivaților acetilenici, care, pe de o parte, se pretează deosebit de bine la reacții de lungire de catenă, pe de altă parte dau prin hidrogenare catalitică izomerii *cis* ai acizilor respectivi, adică formele care se găsesc, de obicei, în natura. (Introducerea dublei legături într-o catenă saturată, prin reacții de eliminare, duce la izomerii *trans*.) Pentru hidrogenarea parțială a unei triple legături, la legătură dublă (*cis*), se utilizează catalizatori cu activitate atenuată prin otrăvire parțială (p. 287).

Izomeri cu acidul oleic sunt următorii acizi, care apar însă în cantități mult mai mici în grăsimile naturale: *acidul cis-6-octadecenoic* sau *acidul petroselic* (p.t. 32°), din uleiul semințelor de pătrunjel și al altor umbelifere, și *acidul trans-11-octadecenoic* sau *acidul vaccenic* (p.t. 42,5°), izolat din diferite grăsimi vegetale și animale. Izomerul *cis* al acestui acid este factorul hemolitic din creierul de cal.

*Acizii erucic* și *brasidic*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{O}_2$ , sunt o pereche de izomeri geometrici, asemănători acizilor oleic și elaidic, cu p.t. 34° și 60°, și formula  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$ . Numai acidul erucic se găsește în natură, în uleiul de rapiță și de muștar.

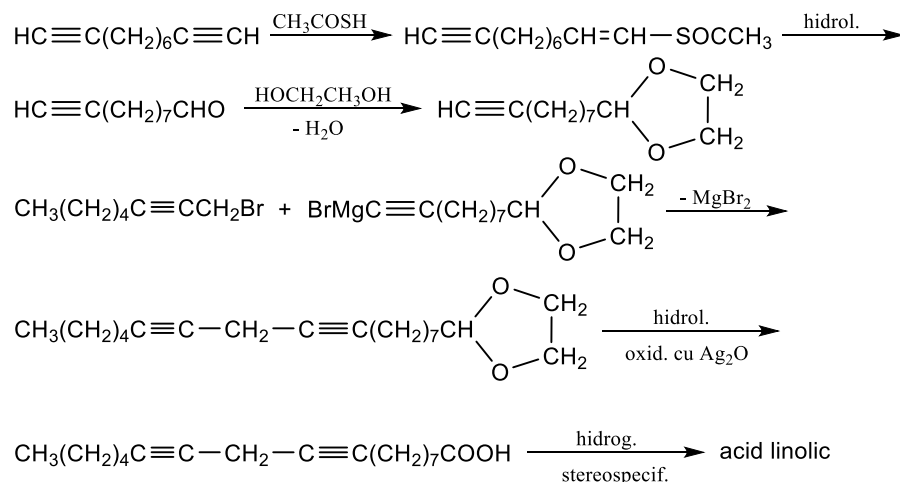
O deosebită importanță, din cauza mării lor răspândiri în natură, în special în uleiurile sicative și semisicative, au următorii acizi din seria  $\text{C}_{18}$ , cu două, respectiv trei duble legături în moleculă (v. „Grăsimile”, p. 806).

*Acidul 9, 12-octadeca-dienoic* sau *acidul linolic*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$ , cu următoarea structură stabilită prin oxidare:

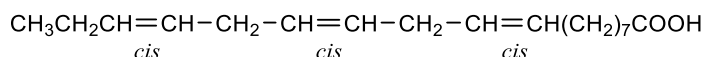


poate exista, datorită celor două duble legături din moleculă, în forma a patru izomeri geometrici. Acidul linolic din grăsimi (p.t. -5,0°) este izomerul *cis-cis*. Prin adiție de brom se obține o tetrabromură din care ia naștere, prin eliminarea bromului, un acid diferit de cel natural.

*Acidul linolic* a fost sintetizat pe mai multe căi, printre care se numără și cea schițată mai departe (H. M. Walborsky, 1951):



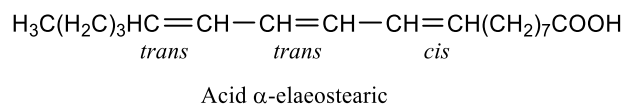
*Acidul 9, 12, 15-octadeca-trienoic* sau *acidul linolenic*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$ , cu următoarea structură stabilită prin ozonoliza:



se obține cel mai bine, dar în stare nu tocmai pură (p.t.  $-11^\circ$ ), prin cristalizarea din dizolvanți, la temperatură joasă, a acidului brut izolat din ulei de in, prin hidroliză. Prin hidrogenare dă acid stearic; se oxidează și se polimerizează ușor. Prin adiție de brom dă o hexabromură.

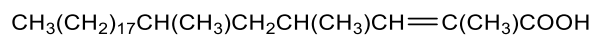
Acidul linolenic a fost obținut printr-o sinteză pornind de la compuși acetilenici și s-a dovedit că are configurația *cis-cis-cis* (S. S. Nigram, B. C. Weedon, 1956).

*Acidul 9, 11, 13-octadeca-trienoic* sau *acidul elaeostearic*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$ , este cunoscut într-o formă  $\alpha$ , p.t.  $48^\circ$  (*cis-trans-trans*, labilă), ce apare în uleiul de tung și în alte câteva grăsimi, și o formă  $\beta$ , p.t.  $71^\circ$  (*trans* total, stabilă), ce se formează din prima sub influența luminii, a căldurii și a unor catalizatori (J. Böesecken, 1925; K. Alder, 1957):



Prin hidrogenare se obține acid stearic; prin adiție de brom se formează o tetra- și o hexabromură. Ambele forme stereoizomere dau aducți cu anhidridă maleică.

În ceara izolată din bacilii tuberculozei se găsesc, esterificat cu hidrați de carbon, mai mulți acizi superiori de un tip neîntâlnit în grăsimile normale (Anderson). Unul dintre aceștia, izolat în prima fază a cercetării, *acidul flioic*, s-a dovedit a fi un amestec. Mai târziu a fost identificat *acidul micolipenic*,  $\text{C}_{27}\text{H}_{52}\text{O}_2$ , dextrogir, cu structura probabilă (R. Robinson):

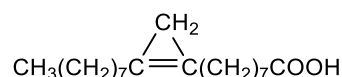




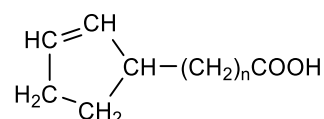
Acizii de acest tip produc asupra organismului mamiferelor efecte toxice aproape identice cu ale bacilului însuși.

Un alt acid „anormal”, dar mai simplu, izolat din ceara bacilului de tuberculoză, este *acidul tuberculostearic*,  $C_{19}H_{38}O_2$ , care s-a dovedit, prin degradare și sinteză, că este acidul (–)-10-metiloctadecanoic.

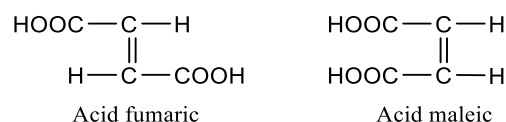
Mai menționăm un acid nesaturat superior cu inel ciclopropanic, *acidul sterculic*, izolat din grăsimea plantei *Sterculia foetida*:



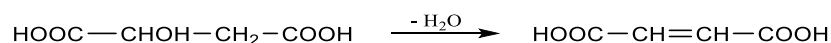
*Acidul de chaulmoogra* ( $n = 12$ ) și *acidul de hydnocarpus* ( $n = 10$ ) sunt, de asemenea, acizi nesaturați ciclici, care se găsesc sub formă de esteri ai glicerinei, în uleiul de chaulmoogra izolat din semințele plantelor din familia flacurtiaceelor, native în Africa și în Asia orientală. Acizii aceștia, care au fost preparați și sintetic, sunt componentele active ale uleiului de chaulmoogra, întrebuințat din vechime de chinezi și indieni pentru combaterea leprei.



*Acizi nesaturați dicarboxilici.* Cei mai simpli reprezentanți ai clasei sunt acizii fumaric și maleic:



Acidul fumaric se formează dintr-un hidroxi-acid dicarboxilic, *acidul malic*, prin încălzire la 140–150°:

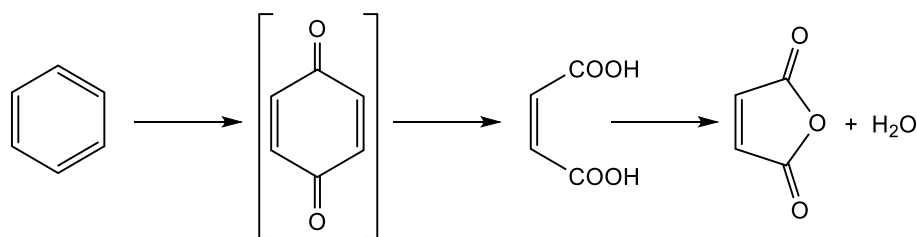


de asemenea prin eliminarea de acid bromhidric, din acidul bromsuccinic,  $HOOC-CHBrCH_2-COOH$ , sau prin descompunerea termică a esterului diazoacetic (p. 616). Metoda cea mai comodă de preparare este însă izomerizarea acidului maleic sau a esterilor săi, sub acțiunea catalitică a acizilor clorhidric, bromhidric și iodhidric, precum și a trioxidului de azot la rece, a urmelor de brom la lumina soarelui sau chiar numai prin încălzire îndelungată la temperatura de topire (v. vol. II).

Acidul fumaric se găsește în multe plante: ciuperci, licheni, fumariță (*Fumaria officinalis*) și apare, în cantități mici, în toate celulele animale, unde joacă un rol important ca un intermediar în metabolismul hidraților de carbon (v. vol. II). Acidul maleic nu a fost găsit în natură.

Acidul maleic se obține industrial, sub formă de anhidridă maleică, prin oxidarea benzenului, în fază de vapori, cu aer, peste un catalizator de pentoxid de vanadiu, la 450–500°. Intermediar se

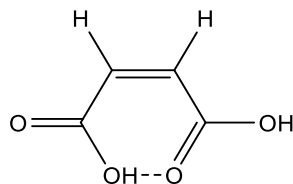
formează probabil chinonă, care în aceste condiții se oxidează mai departe:



Acidul fumaric are p.t. 300–302°, în capilară închisă în flacără (și p.t. aprox. 287° în capilară deschisă); începe să sublimeze pe la 200°. Acidul maleic se topește la 130°.

Prin hidrogenare, acizii fumaric și maleic trec în același acid saturat, acidul succinic. De aici rezultă că acești acizi sunt izomeri geometrici.

Prin analiza cristalografică cu raze X a acidului maleic cristalizat s-a stabilit că două din distanțele CO sunt de 1, 20 și 1, 21 Å (distanțele C = O), iar celelalte două de 1, 275 Å (distanțele C—O).



Din modul cum sunt plasate legăturile respective rezultă existența unei legături de hidrogen, de felul indicat în formula de mai sus (atomii de hidrogen nu se recunosc prin metoda difracției razelor X).

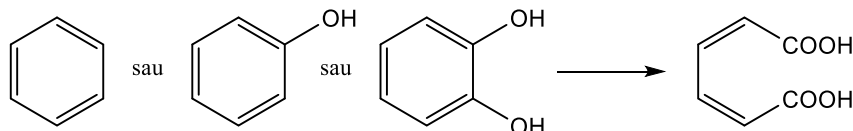
Încălzit la cca. 160°, acidul maleic se descompune în anhidridă maleică și apă. Acidul fumaric nu formează o anhidridă internă, din cauza depărtării prea mari a carboxililor în spațiu. Urmează din această comportare, precum și din reacția de formare dintr-un compus ciclic, benzenul, că acidul maleic este izomerul *cis*, iar acidul fumaric *trans* (v. p. 43).

Acidul fumaric este izomerul sărac în energie, deci cel mai stabil (căldura de ardere a acidului fumaric este –319 kcal/mol, iar a acidului maleic –324, 5 kcal/mol). Din această cauză, acidul maleic se transformă spontan în acid fumaric, sub diferite influențe catalitice, după cum s-a arătat mai sus (reacție decurgând cu degajare de energie liberă). Acidul fumaric nu se poate transforma în acid maleic decât prin absorbție de energie (nu poate exista un catalizator pentru o astfel de reacție, decurgând în sens opus stabilirii echilibrului termodinamic). Acidul fumaric se transformă (parțial) în acid maleic prin absorbție de lumină ultravioletă. Prin încălzire rapidă la 300° (distilare), acidul fumaric se transformă în anhidridă maleică (descompunându-se în mare parte). La temperatură ridicată, rotația în jurul dublei legături devine posibilă la unele molecule mai bogate în energie și se stabilește un echilibru între cele două forme *cis-trans*. Deși în amestec predomină mult forma *trans*, echilibrul este neconținut stricat prin îndepărtarea formei *cis*, ca anhidridă (v. și vol. II „Stereochimia II”).

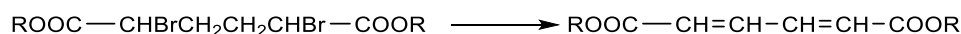
Acidul fumaric este greu solubil în apă (0, 7% la 25°); acidul maleic este ușor solubil (79% la 25°). Acidul fumaric ( $K_1 = 9, 5 \cdot 10^{-4}$  la 25°) este un acid mult mai slab decât acidul maleic ( $K_1 = 142 \cdot 10^{-4}$ ).

Acidul maleic și anhidrida sa, obținută în mari cantități prin procedeul descris mai sus și ieftină, au utilizări în laborator și în industria rășinilor sintetice.

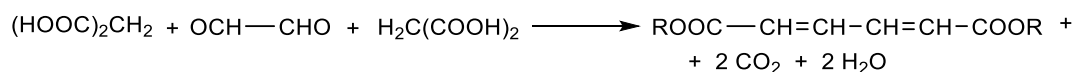
Acidul muconic se formează prin oxidarea benzenului sau mai bine a fenolului sau pirocatechinei, cu acid peracetic sau cu alți peracizi (Böesecken):



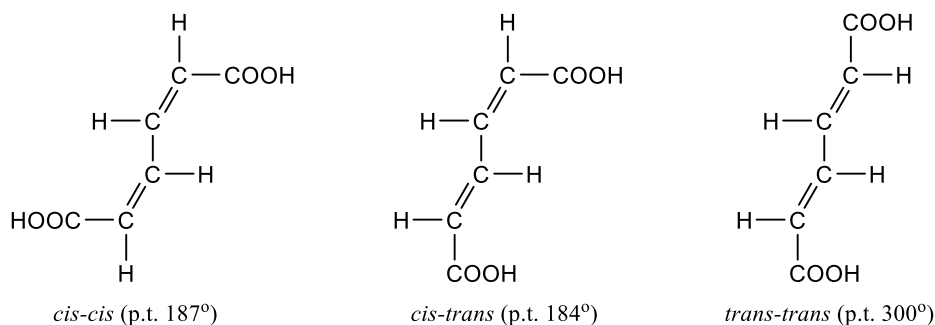
Se formează, de asemenea, din benzen, prin oxidare în organismul animal, în aceste reacții ia naștere izomerul *cis-cis*. Izomerul *trans-trans* se obține din esterul: acidului 2, 5-dibromadipic, prin eliminare de HBr cu KOH alcoolic:



sau din glioxal, prin condensare cu acid malonic:

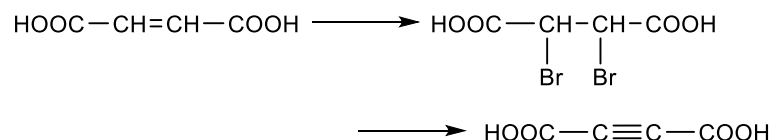


Al treilea izomer posibil, *cis-trans*, se formează din acidul *cis-cis*, prin izomerizare la fierbere cu apă.

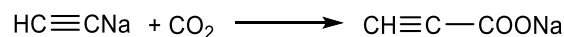


Acidul traumatic,  $\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$ , izolat din rănilor făcute în scoarța plantelor, are funcțiunea unui hormon pentru refacerea țesuturilor vătămate.

**Acizi cu legătură triplă.** După cum s-a arătat mai sus, dubla legătură din acizii nesaturați poate fi transformată într-o legătură triplă, în același mod ca în alchenele simple, prin adădire de brom și eliminare de acid bromhidric. Din acidul fumaric se obține astfel *acidul acetilen-dicarboxilic*:

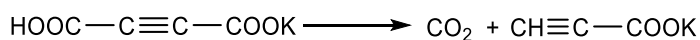


O altă metodă de preparare a acizilor cu legătură triplă constă în reacția bioxidului de carbon cu combinațiile sodate ale derivaților acetilenici:



*Acidul propiolic* (acidul propargilic sau acetilen-carboxilic) este un compus incolor cu p.t. 18°, p. f. 144° și cu miros de acid acetic. Sub influența luminii, acidul propiolic se polimerizează în același mod ca acetilenă (p. 288), cu formarea unui derivat benzenic, acidul 1, 3, 5-benzen-tricarboxilic sau acidul trimesic (p. 756).

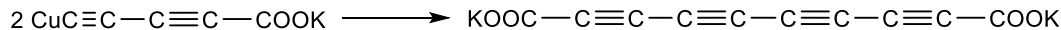
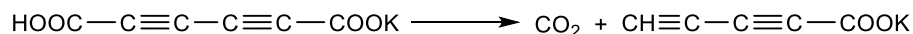
Acidul propiolic se obține și prin descompunerea parțială a acidului acetilen-dicarboxilic, o reacție care se produce la încălzirea sării acide de potasiu:



Acidul propiolic poate forma două feluri de combinații cu metalele: prin înlocuirea hidrogenului carboxilic și prin înlocuirea hidrogenului acetilenic (p. 290). Tratată cu soluția unei sări cuproase, sarea de potasiu a acidului propiolic dă combinația cuprului monovalent. Substanța aceasta elimină cuprul, prin oxidare cu fericianură de potasiu, dublându-și molecula. Se obține un *acid diacetilen-dicarboxilic*:

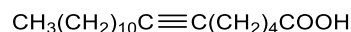


Acest acid poate fi supus acelorași transformări ca acidul acetilen-dicarboxilic: prin încălzirea sării acide de potasiu, el se decarboxilează și dă *acidul diacetilen-carboxilic*, iar combinația cuproasă a acestuia trece, cu fericianură de potasiu, în *acidul tetraacetilen-dicarboxilic* (A. Baeyer):



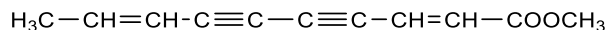
Toate aceste substanțe au particularitatea structurală de a nu conține hidrogen legat de carbon. Acidul tetraacetilen-dicarboxilic explodează cu mare violență.

În natură se găsesc numeroși acizi cu triple legături (N. A. Sorensen, după 1941). Din seria C<sub>18</sub>, vom menționa *acidul tariric*, cu p.t. 50, 5°, izolat din uleiul din semințele de *Picramnia lariri*:

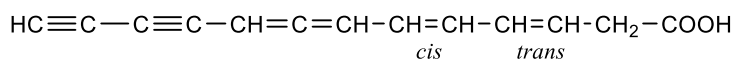


Acidul acesta poate fi preparat din acid petroselic (p. 781), prin adiție de brom și eliminare de HBr cu KOH alcoolic.

În compoziție s-a găsit o grupă de acizi acetilenici sub formă de esteri metilici. Unul dintre aceștia, *esterul acidului de matricaria*, se găsește în uleiul florilor de mușetel (*Matricaria inodora*) (izomerul *cis-cis*) și în *Amellus strigosus* (izomerul *cis-2, trans-8*):

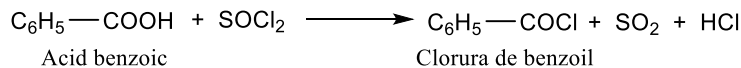
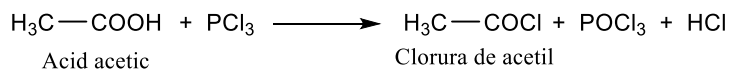


O curioasă structură are antibioticul *micomicina*, care conține, într-o catenă de 13 atomi de carbon, toate tipurile posibile de legături multiple: două triple legături conjugate, două duble legături cumulate și două duble legături conjugate (*cis-trans*):



Substanța este levogiră, fiind primul exemplu de compus alenic optic activ (v. p. 35) găsit în natură.

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \diagup \text{Hlg} \end{array}$	Halogenuri de acizi	$\begin{array}{c} \text{NH} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \diagup \text{OR} \end{array}$	Imino-eteri
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \diagup \text{OR} \end{array}$	Esteri	$\begin{array}{c} \text{NH} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \diagup \text{NH}_2 \end{array}$	Amidine
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \diagup \text{O} \\ \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \diagup \text{O} \end{array}$	Anhidride	$\begin{array}{c} \text{N}-\text{R} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \diagup \text{Cl} \end{array}$	Cloruri de imidoil
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \diagup \text{O} \cdots \text{OH} \end{array}$	Peracizi	$\begin{array}{c} \text{NOH} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \diagup \text{OH} \end{array}$	Acizi hidroxicimici
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \diagup \text{O} \\ \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \diagup \text{O} \end{array}$	Peroxizi de acil	$\begin{array}{c} \text{NH}_2\text{OH} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \diagup \text{O} \end{array}$	Acizi hidroxicimici
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \diagup \text{O} \\ \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \diagup \text{O} \end{array}$	Peroxizi de acil	$\begin{array}{c} \text{NOH} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \diagup \text{NH}_2 \end{array}$	Amid-oxime
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \diagup \text{NH}_2 \end{array}$	Amide	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \diagup \text{SH} \end{array}$	Acizi carbotionici
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \diagup \text{NHR} \end{array}$	Amide substituite (Amine acilate)	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \diagup \text{OH} \end{array}$	Acizi carbotionici
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \diagup \text{NH}-\text{NH}_2 \end{array}$	Hidrazide	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \diagup \text{SH} \end{array}$	Acizi carboditionici
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \diagup \text{N}_3 \end{array}$	Azide	$\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$	Nitrili



În această din urmă reacție, produșii secundari sunt gaze, așa că produsul principal, clorura acidă, este mai ușor de izolat.

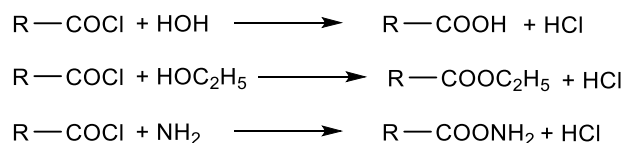
Bromurile de acizi se obțin, în mod asemănător, din acizi și tribromură de fosfor. Iodurile de acizi se prepară din cloruri, cu acid iodhidric sau cu iodurile metalelor alcalino-pământoase. Fluorurile de acizi se prepară din anhidride și acid fluorhidric anhidru (G. Olah, 1962).

Întrebuințări practice au mai ales clorurile acide.

**Proprietăți.** Halogenurile acizilor inferiori sunt lichide incolore, cu miros puternic înțepător, fumegătoare la aer; ale acizilor superiori sunt substanțe solide. Ele se pot distila fără descompunere. Punctele de fierbere sunt mai scăzute decât ale acizilor respectivi: *clorura de acetil*, p. f. 51°; *bromura de acetil*, p. f. 76°; *iodura de acetil*, p. f. 108°; *clorura de benzoil*, p. f. 197°.

În apă, clorurile acide sunt insolubile: turnate în apă cad întâi la fund, apoi reacționează. Reacția cu apa este cu atât mai energetică, cu cât acidul respectiv este mai ușor solubil: clorura de acetil reacționează violent, clorura de benzoil mult mai încet.

Atomul de halogen, din halogenurile acide, poate fi ușor înlocuit cu diverse grupe. Cu apa se formează acizi, cu alcoolii, esterii, iar cu amoniacul, amide:

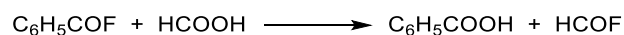


Cu amine primare și secundare se obțin amine acilate (amide substituie); cu fenoli și cu fenoxizii metalelor alcaline se formează esterii fenolilor.

Prin hidrogenare catalitică, clorurile acizilor (superiori) pot fi transformate în aldehide (p. 666). Cu compușii organo-magnezieni, clorurile acide reacționează dând cetone și alcoolii terțiari (p. 445). În prezența clorurii de aluminiu, clorurile acide se condensează cu hidrocarburi și trec în cetone (reacția Friedel-Crafts, p. 666).

**Reprezentanți mai importanți.** Clorura acidului formic, primul termen al seriei omoloage a acizilor monocarboxilici saturați,  $\text{HCOCl}$ , nu se poate obține prin metodele obișnuite, căci se descompune extrem de ușor în  $\text{CO}$  și  $\text{HCl}$ . A fost preparată însă din 1-formilimidazol (vol. II) și  $\text{HCl}$  la  $-60^\circ$  (H. A. Staab, 1963).

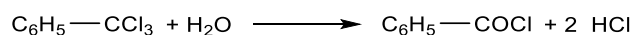
*Fluorura de formil*,  $\text{HCOF}$ , a fost însă obținută din fluorură de benzoil și acid formic, la  $100^\circ$  (A. N. Nesmeianov):



Fluorura de formil este un gaz (p. f.  $-26^\circ$ ) cu miros intens, stabilă la temperatură joasă, dar descompunându-se încet la temperatura camerei (v. și p. 667).

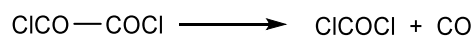
*Clorura de acetil*,  $\text{CH}_3\text{COCl}$ , se prepară, în mic, în modul arătat mai sus. Servește la introducerea grupeii acetil (acetilare) în fenoli și amine, este însă adesea înlocuită, în această reacție, de anhidrida acetică, mai ușor de mânuit. Clorura de acetil se întrebuințează, de asemenea, la prepararea acetofenonei, prin reacția Friedel-Crafts.

*Clorura de benzoil*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ , se obține industrial din feniltriclorometan, prin hidroliză parțială, catalizată de urme de acid sulfuric:



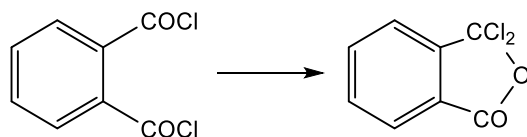
Servește la benzoilarea aminelor, alcoolilor și fenolilor și la fabricarea peroxidului de benzoil.

Dintre clorurile acizilor dicarboxilici, vom menționa *clorura de oxalil*, un lichid mobil, cu p. f.  $64^\circ$ , care se obține, în reacție normală, din acid oxalic anhidru și pentaclorură de fosfor. Clorura de oxalil se descompune, la încălzire, în fosgen și oxid de carbon:



Și clorura de aluminiu provoacă această descompunere, de aceea se poate întrebuința clorura de oxalil, în reacția Friedel-Crafts, în loc de fosgen.

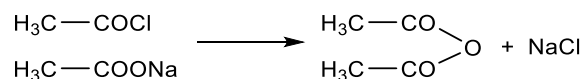
*Clorura de ftalil*, obținută prin acțiunea pentaclorurii de fosfor asupra anhidridei ftalice, formează cristale ușor fuzibile, cu p.t.  $12^\circ$ . Clorura de aluminiu o izomerizează, transformând-o într-un derivat ciclic, cu p.t.  $89^\circ$ :



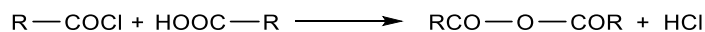
În reacțiile cu clorură de aluminiu, de ex. în condensarea cu benzen după Friedel-Crafts, reacționează, se înțelege, forma ciclică a clorurii de ftalil.

## 2. ANHIDRIDELE ACIZILOR CARBOXILICI

Metoda generală pentru prepararea anhidridelor acizilor constă în combinarea clorurilor acide cu sărurile acizilor respectivi. Din clorură de acetil și acetat de sodiu se formează *acetanhidrida*:



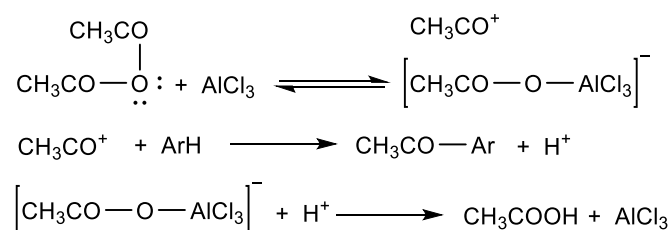
La acizii mai înalți se pot înlocui sărurile prin acizii liberi; în acest caz se degajă acid clorhidric:







În reacția Friedel-Crafts, de acilare a unui nucleu aromatic (ArH) cu o anhidridă, catalizatorul electrofil dă naștere unui cation de aciliu, la fel ca în cazul clorurilor acide (v. și p. 669)

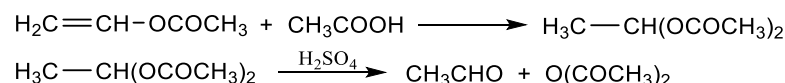


2. Anhidridele pot lua parte, cu funcțiunea de componentă metilenică, la reacții de condensare de tip aldolic-crotonic (v. reacția Perkin). Numai în cazuri speciale anhidridele pot juca rolul de componente carbonilice în asemenea reacții (de ex. anhidrida ftalică, v. mai departe).

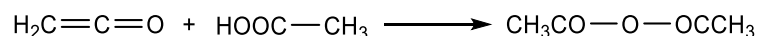
Anhidridele, reduse cu amalgam de sodiu, dau alcoolii, de obicei cu randament mic, din cauza reacției de hidroliză ce are loc simultan (un caz deosebit de favorabil este însă anhidrida ftalică). Un agent de hidrogenare mult mai bun, în această reacție, este hidrura de litiu-aluminiu.

**Reprezentanți mai importanți.** Anhidrida acidului formic nu există. Se cunoaște însă o anhidridă mixtă a acidului formic și acetic,  $\text{CH}_3\text{CO}-\text{O}-\text{OCH}$ , formată în reacția dintre clorura de acetil și formiatul de sodiu.

*Anhidrida acetică, acetanhidrida*,  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ , se prepară industrial în mari cantități. Un procedeu bazat pe tratarea acetatului de sodiu cu clorură de sulfură este azi căzut în desuetudine. Un alt procedeu, pornind de la diacetatul de etilidenă (care se obține din acetat de vinil și acid acetic, v. p. 288):



a fost aplicat în ultimele decenii pe scară mare, dar este astăzi, de asemenea, în mare măsură părăsit. Cantități mari de anhidridă acetică se obțin, alături de acid acetic, la oxidarea acetaldehidei cu aer (p. 751). Pe lângă aceasta, metoda cea mai avantajoasă de fabricare pornește de la acid acetic, pare se transformă în cetenă prin piroliză (p. 719), iar aceasta (după separarea de apă) se combină cu acid acetic:



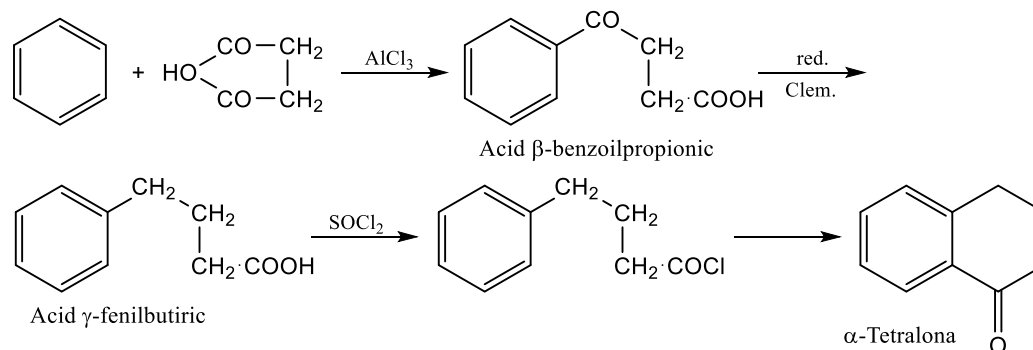
Anhidrida acetică este cel mai întrebuițat agent de acetilare. Servește în industria farmaceutică și a parfumurilor. Cele mai mari cantități se consumă însă la fabricarea acetatului de celuloză.

*Anhidrida benzoică*,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}$ , este o substanță cristalizată, cu p.t. 42°.

Acidul oxalic, primul termen din seria omoloagă a acizilor dicarboxilici, nu formează o anhidridă. Acizii dicarboxilici cu carboxilii în poziția 1, 4 și 1, 5 dau, cu mare ușurință, anhidride interne (v. p. 758).

*Anhidrida acidului succinic*, cristale cu p.t. 120°, se prepară prin încălzirea acidului succinic cu anhidridă acetică sau cu clorură de acetyl. Această substanță arată, în general, reacții asemănătoare cu ale anhidridelor inferioare, față de alcooli, amoniac etc.

Interesantă este reacția Friedel-Crafts a acestei anhidride cu benzen:

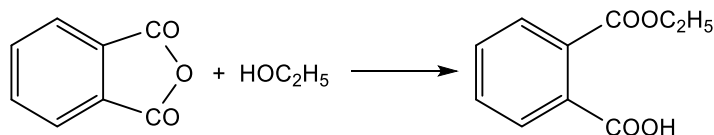


După cum se vede, prin această succesiune de reacții se ajunge la un derivat al naftalinei. Aceleași reacții, aplicate la naftalină, duc la derivați ai fenantrenului (v. p. 355).

*Anhidrida maleică*, cristale cu miros pătrunzător (p.t. 60° și p. f. 196°), se obține în modul arătat înainte (p. 783), prin oxidarea catalitică a benzenului cu aer. Principala utilizare în laborator este reacția de condensare cu diene (p. 298). Servește în mari cantități, în industrie, la fabricarea de materiale plastice (rășini alchidice; v. p. 803). De asemenea se fabrică, pornindu-se de la anhidrida maleică, agenți de udare și dispersare (v. p. 822).

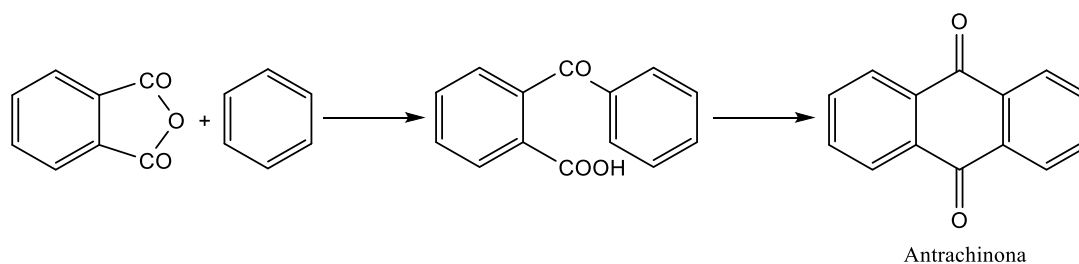
*Anhidrida acidului ftalic*, cristale cu p.t. 128°, p. f. 285°, se formează la încălzirea acestui acid, câteva grade peste punctul său de topire. De aceea se obține, în locul acidului liber, la oxidarea naftalinei sau a *o*-xilenului.

Prin dizolvare în alcooli, anhidrida trece în monoesteri (esteri acizi) ai acidului ftalic:



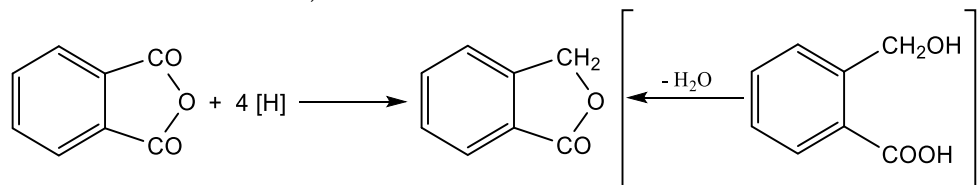
Pentru transformarea acestora în esteri neutri, se esterifică și al doilea carboxil, în mod obișnuit, prin fierbere cu un exces de alcool și puțin acid sulfuric.

Cu hidrocarburi aromatice, în prezența clorurii de aluminiu, anhidrida ftalică se condensează, în același mod ca anhidrida succinică, și dă *acidul benzofenon-o-carboxilic*, o substanță care se ciclizează ușor când este tratată cu acid sulfuric:

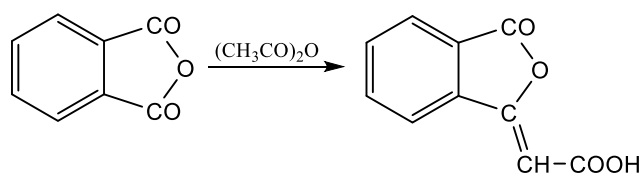


Reacția aceasta stă la baza unui important procedeu tehnic pentru producerea *antrachinonei* și a derivaților ei metilați sau clorurați.

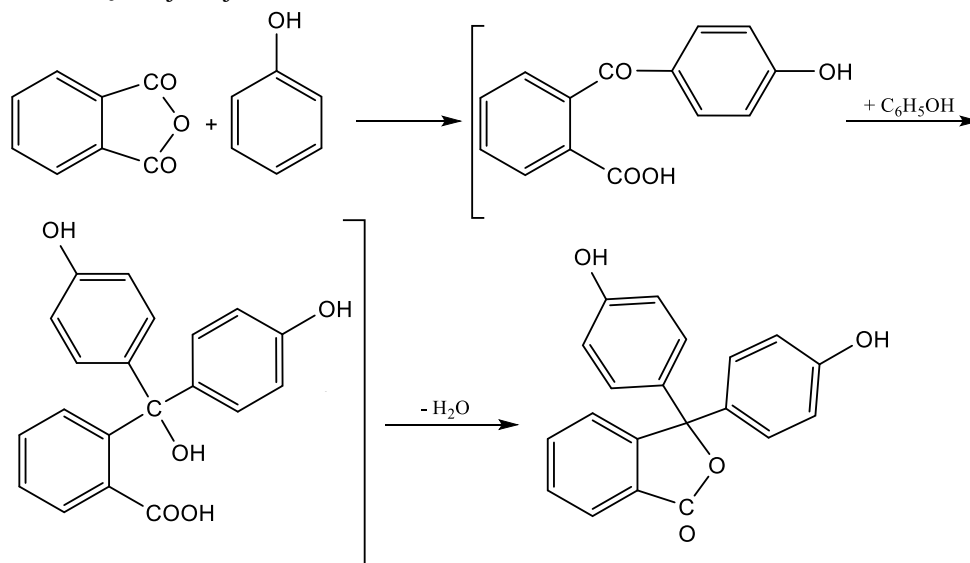
Grupele CO, din anhidrida ftalică, arată o reactivitate amintind, în multe privințe, pe aceea a carbonilului din aldehyde și cetone. Prin reducere cu amalgam de sodiu se obține *ftalida* (lactona acidului o-hidroximetil-benzoic: )



Prin încălzire cu anhidridă acetică, în prezența acetatului de sodiu, se produce o condensare asemănătoare cu reacția Perkin:



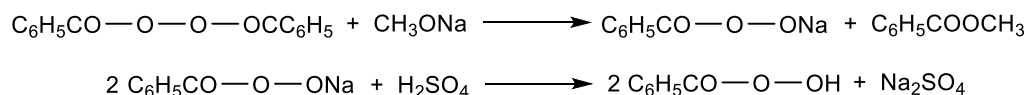
De asemenea, anhidrida ftalică se condensează cu fenol, în prezența clorurii de zinc sau a altor catalizatori, și dă *fenolftaleina*:



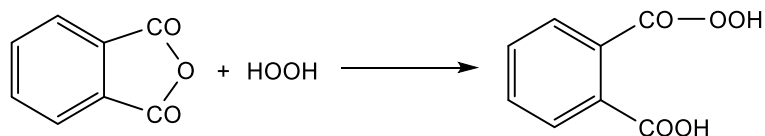
Cu alți fenoli se obțin, prin condensări asemănătoare, coloranți din clasele *ftaleinelor* și *rodaminelor* (vol. II). Anhidrida ftalică se utilizează în mari cantități la fabricarea de antrachinone (vol. II), de rășini alchidice și de esteri ce servesc ca plastifianți (p. 803).

### 3. PERACIZI ȘI PEROXIZI DE ACIL

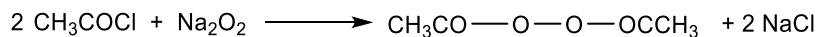
Peracizii sunt produșii autoxidării aldehydelor (v. formarea acizilor peracetic și perbenzoic, p. 698). Metoda preparativă curentă constă în reacția peroxizilor de acil cu metoxid de sodiu, urmată de acidulare:



De asemenea se obțin peracizi prin tratarea anhidridelor cu apă oxigenată. (30%), în prezența unui hidroxid alcalin, de ex.:



Peroxizii de acil se obțin prin agitarea clorurilor acide, dizolvate în pentan sau eter, cu o soluție rece de peroxid de sodiu în apă, sau cu apă oxigenată și hidroxid de sodiu:



*Acidul peracetic*,  $\text{CH}_3\text{CO}-\text{OOH}$ , este lichid (p.t. 0, 1°); *acidul perbenzoic*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-\text{OOH}$ , formează cristale volatile, cu p.t. 43°. Ambii au miros pătrunzător, ce amintește pe al acidului hipocloros. La încălzire peracizii explodează puternic, de aceea nu se pot distila. Și la rece se descompun încet, degajând oxigen.

Peracizii sunt agenți oxidanți puternici: pun halogenul în libertate din acizii clorhidric și iodhidric și oxidează alchenele transformându-le în epoxizi (p. 255). Pentru a fi utilizați în aceste reacții, peracizii nu se izolează ca substanță, ci se întrebuintează soluțiile obținute prin metodele de mai sus.

*Peroxidul de acetil*,  $\text{CH}_3\text{COO}-\text{OOCCH}_3$ , p.t. 26,5°; p.f. 63°/21 mm, este un lichid cu miros de ozon, insolubil în apă, solubil în dizolvanți organici, nestabil, extrem de exploziv, cu proprietăți puternic oxidante. Se utilizează în soluție de 40% în acid acetic. *Peroxidul de benzoil*,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$ , este o substanță cristalizată, cu p.t. 108°, mai stabilă decât peroxizii de acil alifatici, așa că poate fi conservată și transportată fără pericol. Totuși, când este încălzit sau expus la lumină ultravioletă, peroxidul de benzoil se descompune exploziv, dând, alături de  $\text{CO}_2$ , un amestec de bifenil, benzoat de fenil și puțin benzen. Prin încălzire în soluție, peroxizii de acil se descompun încet, cu formare de radicali liberi (p. 375).

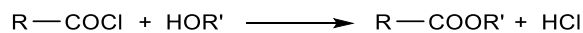


În special, peroxidul de benzoil este folosit pe scară largă în industrie, pentru inițierea de reacții de polimerizare, în toate cazurile în care se cere un promotor solubil în dizolvanți organici (p. 259 și 267).

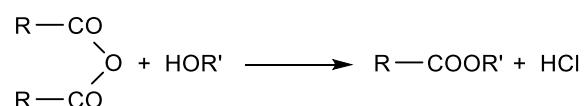
#### 4. ESTERII ACIZILOR ORGANICI

Metodele generale pentru prepararea esterilor au fost, în cea mai mare parte, expuse mai înainte, așa că pot fi amintite numai aici. Se obțin esteri:

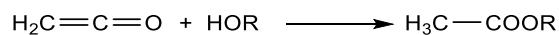
1. Din halogenurile acizilor și alcoolii sau fenoli (p. 788):



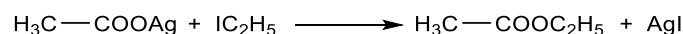
2. Din anhidridele acizilor și alcoolii sau fenoli (p. 790):



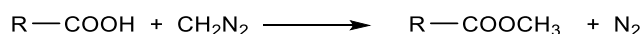
3. Din cetene și alcoolii sau fenoli (p. 721):



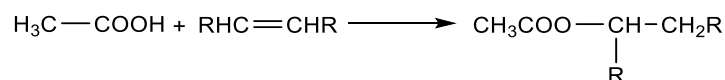
4. Din sărurile de argint sau de potasiu ale acizilor și compuși halogenați alifatici:



5. Din acizi liberi și diazo-derivați alifatici, în special diazometan (p. 614):

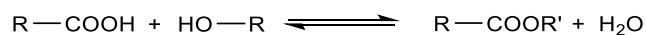


6. Prin adădirea acizilor organici la alchene (în special superioare) sub acțiunea catalitică a acidului sulfuric sau mai bine a fluorurii de bor (v. reacția similară a acizilor anorganici, p. 253):



7. Din aldehyde, sub influența etoxidului de aluminiu (v. p. 701).

8. Metoda cea mai des întrebuințată este însă combinarea directă a unui acid cu un alcool:



Reacția este reversibilă, ajungându-se la un amestec de echilibru (v. p. 151). Pentru a obține randamente cât mai mari de ester, se ia una din componente, alcoolul sau acidul, în exces. Un alt mijloc de a deplasa echilibrul, în favoarea formării esterului, constă în distilarea acestuia pe măsură ce se formează (dacă este mai volatil decât alcoolul și acidul) sau în distilarea apei rezultate (dacă celelalte componente sunt mai puțin volatile). Îndepărtarea apei poate fi ajutată prin distilare azeotropică cu un dizolvant inert ( $\text{C}_6\text{H}_6$  sau  $\text{CCl}_4$ ).

Esterificarea acizilor carboxilici, cum ar fi de ex. acidul acetic cu etanol, este o reacție înceată. La temperatura camerei echilibrul nu ar fi atins decât în 16 ani. La  $150^\circ$  (în vas închis) se ajunge la echilibru în 1–2 zile.

În practică se utilizează întotdeauna catalizatori acizi ( $\text{HCl}$  anhidru 3% sau  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 5–10%, față de alcoolul introdus în reacție). În aceste condiții timpul este redus la câteva ore. (În absența acidului mineral, reacția este catalizată numai de acidul organic.)

Echilibrul reacției de esterificare a fenolilor este mult deplasat spre stîngă (cca. 9% acetat de fenil; Menșutkin, 1880). Îndepărtând însă apa rezultată din reacție, au fost obținuți esteri fenolici cu randamente bune.

**Proprietăți fizice.** Proprietățile fizice ale esterilor variază mult cu natura alcoolilor și a acizilor care îi compun.

*Esterii alcoolilor monohidroxilici inferiori* sunt lichide insolubile în apă, miscibile cu dizolvanții organici, având un miros răcoritor, plăcut. Punctele de fierbere (tabela 40) sunt mai joase decât ale acizilor din care provin (și de multe ori și decât ale alcoolilor), fiindcă moleculele lor nu sunt asociate.

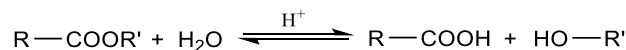
Tabela 40

Puncte de fierbere ale câtorva esteri

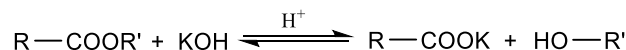
Acid	Ester		p. f.
HCOOH (p. f. 100°)	HCOOCH <sub>3</sub>	Formiat de metil	+ 30°
	HCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Formiat de etil	54
	HCOOC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	Formiat de n-propil	81
CH <sub>3</sub> COOH (p. f. 118°)	CH <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub>	Acetat de metil	57
	CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Acetat de etil	78
	CH <sub>3</sub> COOC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	Acetat de n-propil	102
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH (p. f. 249°)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOCH <sub>3</sub>	Benzoat de metil	199
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Benzoat de etil	213

Esterii alcoolului metilic au uneori puncte de topire mai ridicate decât ale alcoolilor superiori: oxalatul de metil se topește la 54°; oxalatul de etil este lichid la temperatura camerei.

**Proprietăți chimice.** 1. Esterii suferă *hidroliză* când sunt încălziți cu apă, dând acid și alcool. Reacția este catalizată de acizi și este reversibilă (inversa reacției de formare):

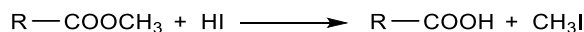


Cu baze, hidroliza decurge ireversibil și, de obicei, mult mai repede:

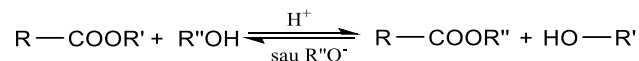


Prin această reacție esterii se deosebesc de eteri și de acetali, care se formează și se hidrolizează numai în cataliză acidă.

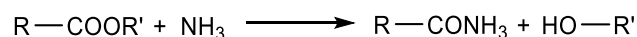
2. Cu hidracizi tari concentrați se formează acidul carboxilic și o halogenură de alchil. Reacția se utilizează pentru dozarea grupelor metoxil și etoxil, în esterii metilici și etilici (metoda Zeisel; v. și p. 508).



3. Prin încălzirea unui ester cu un alcool, în prezența unui acid sau a alcoxidului corespunzător, în cantități catalitice, se produce o *transesterificare*:



4. Esterii reacționează cu amoniacul (și cu aminele primare și secundare), dând amide:



În mod similar reacționează esterii cu hidrazină, dând hidrazide (p. 837) și cu hidroxilamină, dând acizi hidroxamici (p. 836).

5. Față de agenții oxidanți, esterii sunt în general rezistenți. De aceea se esterifică adesea grupele alcoolice sau fenolice (p. 492) pentru a le proteja în reacții de oxidare, nitrare etc.

Hidrogenarea esterilor se poate efectua cu hidrură de litiu-aluminiu în soluție eterică, cu sodiu metalic și alcool (metoda Bouveault-Blanc) sau în cataliză heterogenă, peste un catalizator de cupru-crom-oxid (p. 444). În toate aceste reacții, produsul este un alcool primar.

6. În general, grupa CO din COOR este mult mai puțin reactivă decât grupa CO din aldehide și cetone. Totuși, esterii reacționează cu compușii organo-magnezieni (reactanți nucleofili puternici) și dau alcooli terțiari (p. 445).

Esterii cu grupe  $>CH-COOR$  dau combinații reactive, nestabile, cu metalele alcaline, apărând ca intermediari în sinteze (vol. II, „Esteri  $\beta$ -cetonici“).

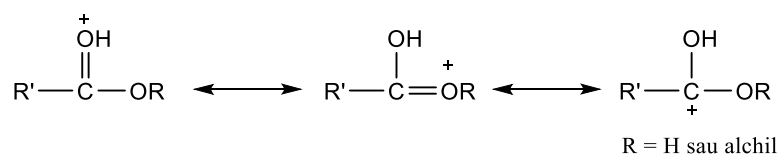
**Mecanismul reacțiilor de formare și de hidroliză ale esterilor.** 1. *Echilibrul.* Echilibrul de formare și hidroliză al esterilor a fost studiat prima oară de Berthelot și Pean de Saint-Gilles (1862); van't Hoff a arătat mai târziu (1877) că rezultatele acestei cercetări sunt în perfectă concordanță cu legea acțiunii maselor (Guldberg și Waage, 1867).

Într-un amestec de 1 mol acid și 1 mol alcool, fără apă, echilibrul este atins când concentrația în ester și apă ajunge la aprox. 2/3 moli (v. p. 151). Modificări structurale în moleculele alcoolului și acidului, care schimbă mult viteza de reacție, nu deplasează echilibrul decât cu cel mult câteva procente.

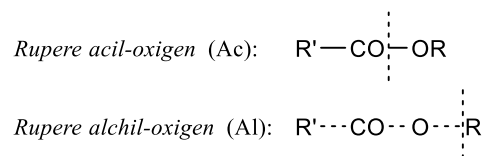
2. *Viteza de reacție.* Alcoolii primari se esterifică, prin reacție directă cu acizi, mai repede decât cei secundari și aceștia decât cei terțiari (N. Menșutkin). Dintre toți alcoolii, cel mai reactiv este metanolul. Pe de altă parte, dintre acizii monocarboxilici saturați, acidul formic se esterifică, iar esterii săi se hidrolizează, cu viteză mai mare decât ceilalți acizi sau esterii lor. Introducerea de grupe alchil în poziția  $\alpha$  față de carboxil micșorează viteza de reacție. Acidul benzoic și derivații săi reacționează deosebit de încet.

3. *Mecanismele reacțiilor esterilor* (C. K. Ingold, 1941). Se disting două tipuri de reacții ale esterilor, diferite prin mecanismul lor; *a. reacții în mediu bazic* (de ex. hidroliza în soluție bazică și neutră, transesterificarea catalizată prin  $RO^-$  și formarea amidelor din esteri cu  $NH_3$ ); *b. reacții în mediu acid* (esterificarea, hidroliză și transesterificarea în soluție acidă).

În reacțiile având loc în mediu acid, intermediarul reactiv este compusul rezultat din fixarea unui proton la o moleculă de ester sau de acid carboxilic (acidul conjugat al esterului sau al acidului):



Ruperea legăturii covalente, în cursul reacției, poate avea loc, în fiecare din acești compuși, în două moduri diferite:



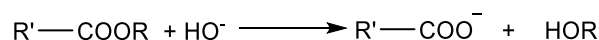
După cum reacția decurge în cataliză bazică (B) sau acidă (A) sunt posibile patru mecanisme (AcB, AcA, A1B, A1A).

Fiecare din aceste reacții poate decurge unimolecular sau bimolecular. Sunt deci posibile în principiu, opt mecanisme: AcB2, AcA2, A1B1, A1A1 etc. Dintre acestea, primele două sunt cu mult cele mai răspândite; următoarele două (A1B1 și A1A1) intră în vigoare numai atunci când restul R este apt să formeze un carbocation  $\text{R}^+$  și condițiile de reacție permit formarea acestui ion. Două mecanisme (AcB1 și A1A2) nu au fost observate niciodată și probabil nu pot fi realizate. Mecanismul AcAl intră în funcțiune numai în soluții de acizi foarte concentrați ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Mecanismul A1B2, deși posibil, apare foarte rar.

4. Hidroliză bazică prin rupere acil-oxigen (mecanismul AcB2). Reacția (obișnuită) de hidroliză a esterilor alcoolilor alifatici simpli are cinetică de ordinul II:

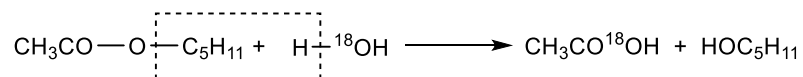
$$v = k_2 [\text{R}'-\text{COOR}] [\text{HO}^-]$$

și este deci o reacție bimoleculară (v. p. 161):



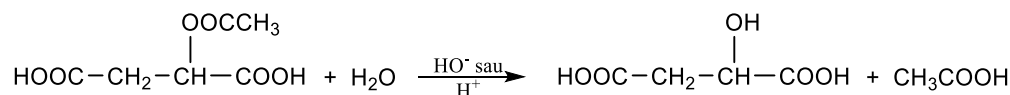
În reacțiile de acest tip s-a stabilit, prin următoarele metode, că se produce o rupere acil-oxigen (și deci mecanismul este AcB2, conform schemei de mai sus).

a. Prin hidroliză bazică a acetatului de amidă, cu apă conținând un exces de  $^{18}\text{O}$ , se obține alcool amilic conținând oxigen în proporție izotopică normală; oxigenul din alcool provine deci de la ester și nu de la apă (M. Polanyi, 1934):



b. Alcoolii optici activi, de ex. 2-octanolul,  $\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{C}_6\text{H}_{13}$ , își păstrează puterea rotatorie și sensul rotației (deci configurația sterică), atunci când sunt esterificați și apoi regenerați din ester prin hidroliză bazică. Dacă mecanismul ar fi A1B1, adică dacă s-ar forma intermediar cationul  $\text{CH}_2\text{CH}^+\text{C}_6\text{H}_{13}$ , s-ar produce racemizare, fiindcă acest cation are configurație plană (p. 397); dacă mecanismul ar fi A1B2 (reacție asemănându-se cu  $\text{SN}_2$ ), ar trebui să se păstreze puterea rotatorie, dar să se schimbe sensul rotației, adică să se inverseze configurația la atomul asimetric (v. vol. II, „Inversia Walden”).

În mod similar, acetatul acidului malic optic activ dă, prin hidroliză bazică sau acidă, acid malic cu configurație sterică neschimbată:



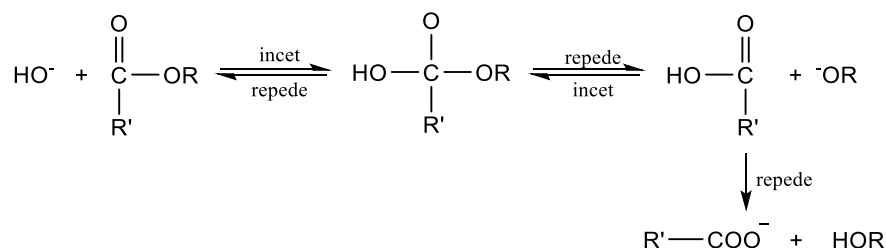


c. Acetatul și alți esteri ai alcoolului neopentilic,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_2\text{O}-\text{OCR}$ , dau, prin hidroliză cu KOH, alcool neopentilic. Dacă s-ar forma intermediar ionul neopentil,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_2^+$ , s-ar obține alcool amilic terțiar alături de trimetilenă, căci, după cum se știe, cationul neopentilic are o mare tendință spre transpoziție (p. 467) (H. M. Norton, 1940).

d. De asemenea, esterii alcoolilor alilici, de forma generală  $\text{R}-\text{CHOH}-\text{CH}=\text{CHR}'$ , nu suferă transpoziție alilică în cursul hidrolizei bazice. Dacă s-ar forma intermediar ionul  $\text{R}-\text{CH}^+-\text{CH}=\text{CHR}'$ , ar fi de așteptat să se obțină un amestec al alcoolului formulat mai sus cu alcoolul  $\text{RCH}=\text{CH}-\text{CHOH}-\text{R}'$  (v. p. 486) (C. K. Ingold, 1932).

e. În sfârșit, o dovadă în favoarea mecanismului bimolecular (AcB2) îl constituie faptul că reacția de hidroliză a esterilor cu substituenți numeroși în vecinătatea grupei carboxil, cum sunt esterii acidului trimetilacetic,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{COOR}$ , este mult încetinită față de a esterilor similari, nesubstituiți în poziția  $\alpha$  (N. Menșutkin, 1890; J. J. Sudborough, 1899). Încetinirea se datorește unei „împiedicări sterice” prin ocuparea spațiului în vecinătatea centrului de reacție, ceea ce oprește reactantul HO să se apropie de acest centru din direcția cea mai favorabilă pentru formarea stării de tranziție (v. un fenomen similar la p. 431). Un mecanism în care ar apărea intermediar un carbocation ar fi insensibil la asemenea efecte de împiedicare sterică.

Mecanismul reacției de hidroliză bimoleculară bazică a esterilor (AcB2) poate fi astfel reprezentat:



Ionul hidroxil se adăunează la dubla legătură CO și dă un intermediar care elimină apoi ionul alcoxid. Toate stadiile reacției sunt reversibile afară de ultimul, în care acidul carboxilic format elimină un proton dând anionul de carboxilat,  $\text{RCOO}^-$  ce nu mai poate recupera protonul său. Reacția de transesterificare cu mecanism întru totul similar, efectuată în absența apei și catalizată prin ionul de alcoxid  $\text{R'O}^-$  (rândul de sus al ecuației chimice), este însă reversibilă. Așadar, acizii nu pot fi esterificați în soluție bazică din cauza ireversibilității ultimei reacții elementare a mecanismului AcB2.

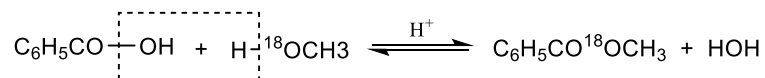
Se pune întrebarea dacă specia I din formulele de mai sus este o *stare de tranziție sau un intermediar* (v. un caz similar p. 334). Supunându-se esteri marcați cu  $^{18}\text{O}$  la unul din atomii de oxigen ai grupei carboxil (benzoați de etil, izopropil și tert-butil) hidrolizei în apă obișnuită și oprind reacția înainte de a fi completă, s-a găsit în esterul nereacționat o proporție scăzută de oxigen marcat. S-a admis de aceea că în I are loc transferul unui proton de la unul din atomii O la celălalt, așa că, pe lângă HO se elimină și  $\text{H}^{18}\text{O}$ . Pentru ca un asemenea transfer să poată avea loc, I trebuie să aibă o viață mai lungă decât durată unei ciocniri bimoleculare; deci I este probabil un intermediar (M. L. Bender, 1951).

5. *Esterificare și hidroliză acidă prin rupere acil-oxigen (mecanismul AcA2).* Esterificarea unui acid cu un alcool, în prezența unui catalizator acid, este o reacție reversibilă. Când un proces decurgând prin reacții consecutive este reversibil în ansamblul lui, este evident că fiecare reacție din succesiunea de reacții trebuie să fie și ea reversibilă. Mai mult decât atât, dacă procesul decurge după un anumit mecanism în unul din sensuri, el decurge în mod necesar prin același mecanism și în sensul invers („principiul reversibilității microscopice”). Așadar, dacă se cunoaște mecanismul hidrolizei acide, acest mecanism este valabil și pentru esterificarea acidă.

Cinetica hidrolizei acide a esterilor nu este simplă. Se știe demult (pe baza a numeroase și variate determinări ale lui W. Ostwald, 1884) că viteza de reacție a hidrolizei, în soluție apoasă diluată, variază aproximativ proporțional

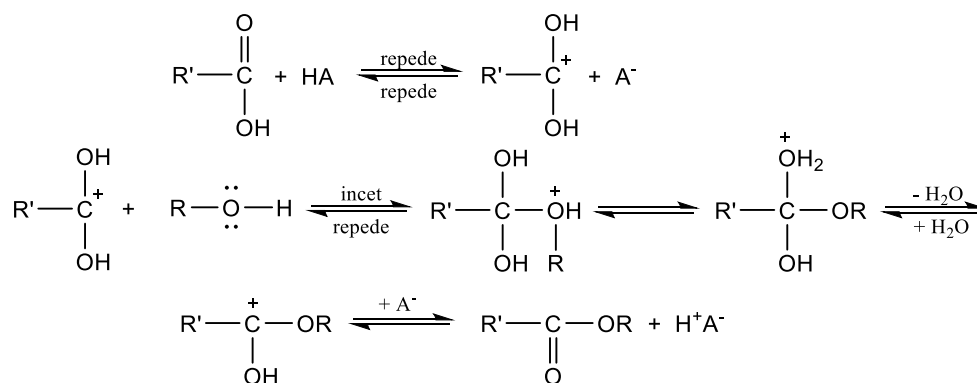
cu conductibilitatea soluției. Cum conductibilitatea în asemenea soluții acide este asigurată aproape exclusiv de ionul  $\text{H}_3\text{O}^+$ , rezultatul acesta înseamnă că viteza de reacție este proporțională cu produsul concentrațiilor  $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{R}'\text{COOR}]$ , deci reacția este de ordinul II (H. Goldschmidt, 1895). Reacția este însă sensibilă la efecte saline (Arrhenius, 1889) (p. 189) și ea este catalizată, în afară de ionii  $\text{H}^+$ , și de celelalte specii acide sau bazice din soluție (H. M. Dawson, 1927), adică este o cataliză generală prin acizi și baze (J. N. Brønsted, 1928). O altă complicație provine din faptul că apa, prezentă în mare exces, ia parte la reacție; participarea dizolvanului la o reacție nu poate fi pusă în evidență prin metodele cinetice curente. S-a putut demonstra că în soluții diluate, viteza hidrolizei este proporțională cu concentrația ionului  $\text{H}_3\text{O}^+$  (Bell; Long; 1951–1956), în timp ce în soluții mai concentrate, în care intervin și molecule de acid neionizate, viteza de reacție este proporțională cu funcția de aciditate  $h_0$  (v. p. 206 și vol. II).

Ruperea acil-oxigen, în cursul esterificării și hidrolizei acide, a fost dovedită prin aceleași metode ca în cataliza bazică (reținerea configurației alcoolilor optic activi și lipsa transpoziției la alcooli susceptibili să se transpună). De asemenea s-a arătat că la esterificarea acidului benzoic cu metanol marcat, oxigenul din alcool intră în ester:



S-a demonstrat în mod similar că, la hidroliza acidă a benzoatului de metil, cu apă îmbogățită în  $^{18}\text{O}$ , metanolul format conține numai  $^{16}\text{O}$ .

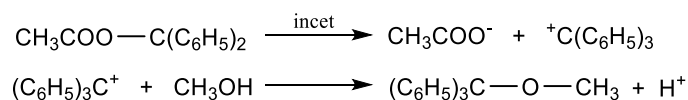
Ținând seama de aceste fapte, mecanismul reacției reversibile de esterificare-hidroliză în soluție acidă (AcA2) poate fi reprezentat astfel:



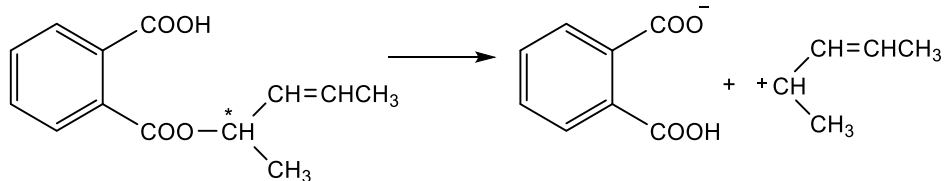
6. Esterificări și hidrolize prin ruperi alchil-oxigen (mecanismele A1B1 și A1A1). Reacțiile acestea nu sunt altceva decât substituții nucleofile  $\text{SN}_1$  la restul R (solvolize; v. p. 190). Etapa lentă, determinantă de viteză, este o ionizare a esterului  $\text{R}'\text{COOR}$ , în care se formează un carbocation  $\text{R}^+$ .

Se poate prevedea că acest mecanism va fi cu atât mai favorizat, cu cât  $\text{R}^+$  este un carbocation mai stabil și  $\text{R}'\text{COOH}$  este un acid mai tare (adică anionul  $\text{R}'\text{COO}^-$  este mai stabil). Reacțiile au cinetică de ordinul I (raportată la  $\text{R}'\text{COOR}$ ). Vitezele de reacție nu variază în soluție neutră, slab acidă sau slab bazică (bazele tari favorizează însă mecanismul AcB2).

a. Un exemplu de mecanism A1B1 este metanoliza acetatului de trifenilmetil. Viteza de reacție este independentă de concentrația metoxidului de sodiu din soluție (G. Hammond, 1950):

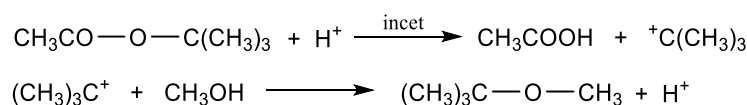


b. Schimbarea mediului de reacție poate schimba mecanismul, după cum se constată la hidroliza ftalatului de metil-propenil-metanol optic activ. În NaOH diluat se obține alcoolul racemic, ceea ce dovedește formarea unui carbocation intermediar, care se racemizează înainte de a se combina cu apa (A1B1):

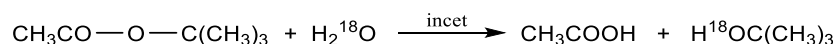


În NaOH concentrat ia naștere metil-propenil-metanol optic activ, cu configurație neschimbată (AcB2) (J. Kenyon, 1936).

c. Mecanismul unimolecular A1A1 este favorizat de un mediu de reacție inițial neutru sau acid și se întâlnește la esterii alcoolilor terțiari, de ex. la acetatul și la benzoatul de terț-butil:

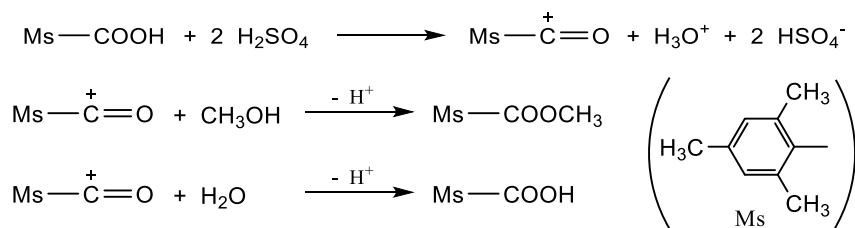


S-a dovedit, prin metoda atomilor marcați, că ruperea este alchil-oxigen:



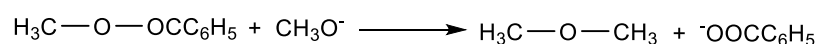
7. *Mecanismul AcA1.* Acidul 2, 4, 6-trimetilbenzoic (acidul mesitoic) nu poate fi esterificat prin metoda obișnuită, adică prin încălzire cu un exces de alcool și cantități catalitice de acid sulfuric. Nici esterii acestui acid nu se hidrolizează prin încălzire cu baze sau cu acizi, în soluții diluate. Cauza este împiedicarea accesului reactanților la grupa carboxil, prin cele două grupe metil din pozițiile *orto* (împiedicare sterică; v. vol. II).

Acidul mesitoic poate fi însă esterificat ușor dacă este dizolvat întâi în acid sulfuric concentrat în exces și soluția este diluată cu metanol sau etanol. De asemenea, esterii acidului mesitoic se hidrolizează ușor, prin dizolvare în acid sulfuric concentrat și diluarea soluției cu apă (gheață). Prin determinări crioscopice în acid sulfuric concentrat s-a dovedit că în aceste soluții se formează un ion de aciliu (factor  $i = 4$ ; v. p. 210) (L. P. Hammett, 1937; M. S. Newman, 1941):



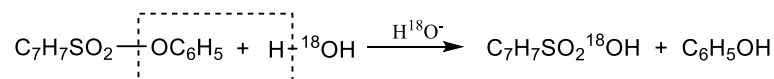
Mulți alți acizi, atât alifatici cit și aromatici, pot fi esterificați, iar esterii lor pot fi hidrolizați, prin metoda dizolvării în acid sulfuric concentrat. La acești acizi măsurătorile crioscopice nu indică formarea unui ion de aciliu (factor  $i = 3$ ), dar este probabil că, și în aceste cazuri, reacția decurge prin ioni de aciliu apărând în concentrație mică (Ingold, Hughes, 1953–1956).

8. *Mecanismul AlB2* (analog SN2) apare foarte rar. Un asemenea mecanism are reacția benzoatului de metil cu metoxid de sodiu, în metanol; se formează eter metilic cu randament mare (J. F. Bunnett, 1950):



9. *Reacțiile esterilor acizilor sulfonici și ai acizilor anorganici.* Aril-sulfonații de alchil,  $\text{ArSO}_2-\text{OR}$ , se comportă, în multe din reacțiile lor, ca halogenurile de alchil,  $\text{RX}$ . Ca și acestea, aril-sulfonații de alchil reacționează cu apa și alcoolii după mecanisme SN2 sau SN1 (p. 429). Toate aceste reacții decurg prin ruperi alchil-oxigen și se încadrează, prin urmare, conform nomenclaturii utilizate aici, în clasele A1B2, A1B1 și A1A1.

Totuși, când legătura alchil-oxigen este prea puternică, se observă o rupere acil-oxigen, după cum s-a dovedit la p-toluensulfonatul de fenil (C. A. Bunton, 1951):



Esterii acizilor azotos și azotic se comportă în reacțiile de hidroliză și esterificare mult asemănător cu esterii acizilor carboxilici, deși tendința spre ruperi alchil-oxigen este mai pronunțată decât la aceștia.

La hidroliza trimetil-fosfatului s-a dovedit, prin utilizare de  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ , că se produce o rupere acil-oxigen, în soluție alcalină, și alchil-oxigen, în soluție neutră și acidă.

**Reprezentanți mai importanți.** Esterii acizilor monocarboxilici inferiori se întrebuințează, în mari cantități, ca *dizolvanți*, în special pentru lacuri de nitroceluloză. Cei mai răspândiți sunt *acetatul de etil*,  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ , p. f.  $78^\circ$ , *acetatul de n-butil*,  $\text{CH}_3\text{COOC}_4\text{H}_9$ , p. f.  $125^\circ$ , *acetatul de amil*,  $\text{CH}_3\text{COOC}_5\text{H}_{11}$ , p. f.  $140^\circ$  (obținut din alcoolul izoamilic din fusel) și acetații alcoolilor secundari, menționați la pagina 453, obținuți din alchenele gazelor de cracare.

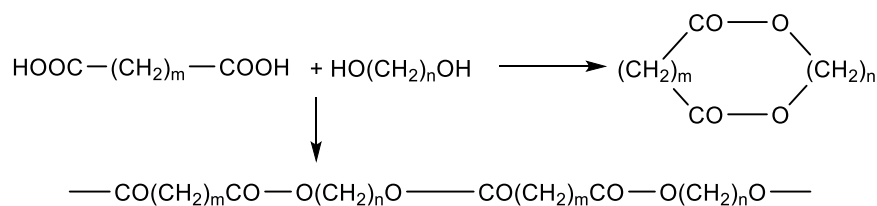
Unii esteri servesc ca esențe de fructe: *formiatul de etil*,  $\text{HCOOC}_2\text{H}_5$ , p. f.  $54^\circ$ , are miros de rom, *butiratul de etil*,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ , p. f.  $121^\circ$ , de ananas, *butiratul de izoamil*, p. f.  $178^\circ$ , de pere, iar *esterii acidului izovalerianic* au miros de mere. *Acetatul și propionatul de benzil*, utilizați în parfumerie, posedă o aromă de iasomie.

Dintre *esterii acizilor dicarboxilici* are o deosebită însemnătate, ca materie primă în sinteze de acizi și de alte substanțe, *esterul malonic* (v. p. 762).

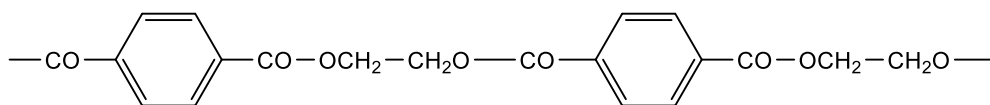
*Esterii acidului adipic* și ai *acidului sebacic* (p. 766), cu alcooli superiori, servesc ca plastifianți pentru policlorura de vinil și pentru alte mase plastice. Pentru același scop se utilizează unii *esteri ai acidului ftalic* (preparare p. 792), în special *ftalatul de butil*, p. f.  $216^\circ/20\text{ mm}$ , și *ftalatul de octil*. Ftalații aceștia posedă o tensiune de vapori foarte mică, datorită căreia mai pot servi, în locul mercurului, pentru obținerea unui vid înalt în pompe de difuziune.

Glicerina poate da doi monoacetați izomeri, *monoacetinele*, doi diacetați și un triacetat, *triacetina*. Amestecul monoacetatului cu diacetații servește, sub numele de *acelină*, ca dizolvant pentru coloranți din clasa indulinelor și pentru tanin.

**Poliesteri.** Prin esterificarea unui acid dicarboxilic cu un alcool dihidroxilic se nasc fie esteri ciclici, fie *poliesteri* cu catene macromoleculare filiforme:



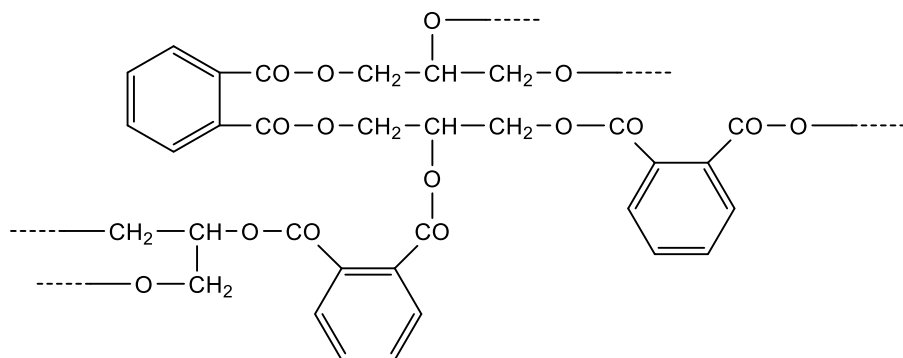
Studiul sistematic al acestor compuși (început în 1928; W. A. Carothers) a condus la fabricarea industrială a unei valoroase fibre sintetice, obținută prin esterificarea acidului tereftalic cu etilenglicol (fibra *terilen*; *terom*;; *dacron*):



Pentru fabricarea acestei fibre se pornește de la tereftalatul de metil, care trece prin transesterificare cu glicol în politereftalatul de etenă. Filarea se face în stare topită la cca. 240°. Macromoleculele filiforme, astfel obținute, au o greutate moleculară de aprox. 13 000. Fibra, de o rezistență excepțională, este un înlocuitor al lânii.

*Rășini alchidice* sau *alchidali* se numesc, în industrie, poliesterii obținuți prin condensarea unui acid dicarboxilic (ftalic, maleic) cu un glicol sau un polioli. Prin *gliptali* se înțeleg rășini de acest tip, obținute din acid ftalic și glicerină. Rășini alchidice *modificate* sunt rășini de tipul acesta cărora li se înglobează, în cursul procesului de condensare, uleiuri sicative, rășini naturale sau rășini fenolice.

Alchidalii posedă macromolecule tridimensionale de tipul:



Sunt deosebit de prețioase rășinile alchidice modificate cu uleiuri sicative, din care se fabrică lacuri și vopsele dintre cele mai rezistente.

**Ceruri.** Mult răspândiți în natură sunt esterii acizilor monocarboxilici. superiori, cu alcooli monohidroxilici primari superiori, ambii cu catenă normală. Cerurile naturale sunt întotdeauna amestecuri de mai mulți esterii, cu cantități variabile de acizi liberi, alcooli liberi și alcani.

Cercetarea compoziției cerurilor prezintă mari greutăți tehnice și abia în timpul din urmă au fost create metode exacte, bazate pe analiză termică și diagrame de raze X, pentru identificarea componentelor cerurilor naturale (A. C. Chibnall și H. S. Piper, 1936). Din cauza aceasta, multe indicații din literatura mai veche sunt incomplete sau inexacte. Numiri de substanțe, ca de ex. acid cerotic (acid saturat cu 26 atomi de carbon), alcool miricilic sau melisilic (alcoolul primar normal C<sub>30</sub> sau C<sub>31</sub>, din ceara de albine) nu corespund unor substanțe pure, ci unor amestecuri de omologi. Din cauza aceasta este preferabil să se evite aceste numiri arbitrare vechi, folosindu-se numirile științifice pentru substanțele izolate din, sau identificate în, ceruri.

Cerurile de insecte și cerurile plantelor au o compoziție mult asemănătoare, de aceea pot fi descrise împreună. Ultimele sunt produse exsudate de plante, apărând pe suprafața frunzelor sau fructelor, unde îndeplinesc o funcțiune protectoare împotriva apei.

*Ceara de albine* este un amestec de esteri ai alcoolilor și acizilor enumerați mai jos; acizii apar în parte și liberi (14–15%). Ceara mai conține apoi esteri ai acidului palmitic cu alcoolii de mai jos și alcani normali.

În ceara de albine se găsesc: *alcooli* din seria  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$ , cu 24, 26, 28, 30, 32 și 34 atomi de carbon în moleculă (tetracosanolul, hexa- cosanolul, octacosanolul, triacontanolul, dotriacontanolul, tetratriaconta- nolul); *acizii* din seria  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ , cu 24 până la 34 de atomi de carbon în moleculă (acidul tetracosanoic, hexacosanoic, octacosanoic, triacontanoic, dotriacontanoic și tetratriacontanoic) și *alcanii*,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$  cu 25, 27, 29 și 31 de atomi de carbon (n-pentacosanul, n-heptacosanul, n-nonacosanul și n-hentriacontanul).

*Ceara insectei de lac chinezesc (Coccus lacca)* conține alcoolii  $\text{C}_{26, 28, 30, 32, 34, 36}$  și acizii  $\text{C}_{30, 32, 34}$ . *Ceara de bumbac* conține aceiași alcooli și acizi ca ceara de albine. *Ceara montana* fosilă, izolată industrial din anumiți cărbuni bruni, este ceara plantei primitive și are o compoziție similară celor de mai sus. La distilarea uscată a cărbunilor respectivi, ceara montana dă naștere alcanilor ce apar în gudroane.

Unele ceruri vegetale sunt însă mult mai bogate în alcani decât cele descrise mai sus, sau se compun numai din alcani. Astfel, ceara de pe frunzele de tutun este compusă numai din alcanii  $\text{C}_{29, 31, 33}$  (poate și  $\text{C}_{25, 27}$ ), iar ceara de pe frunzele de varză conține 95% n-nonacosan și 5% n-hentriacontan.

În cantități mult mai mici, și numai în unele ceruri, se mai găsesc și alcooli secundari, cu grupa OH către mijlocul catenei, cum este de ex. un n-nonacosanol, în ceara de pe frunzele de varză și de pe coaja mărului.

*După cum se vede, alcoolii primari și acizii din cerurile naturale au un număr par de atomi de carbon; alcanii (și alcoolii secundari) au dimpotrivă un număr impar.*

În animalele superioare, cerurile apar mai rar. Din capul și slănină unui mamifer marin, cașalotul sau spermwhale (*Physeter macrocephalus*), se izolează o ceară solidă, walratul (spermaceti), și o ceară lichidă, uleiul de sper- maceți. Walratul se compune, în cea mai mare parte, din esterul acidului palmitic ( $\text{C}_{16}$ ) cu alcoolul cetilic ( $\text{C}_{16}$ ) (palmitat de cetii). Uleiul de spermaceti este un amestec de esteri ai unor acizi superiori nesaturați și ai acizilor saturați  $\text{C}_{12,14,16}$ , mai ales cu un *alcool nesaturat* superior, *alcoolul oleic*,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{OH}$ .

Proprietățile fizice și în special punctul de solidificare al cerurilor sunt determinate, pe de o parte, de raportul cantitativ al componentelor, pe de altă parte, de lungimea catenei celor două componente care compun esterul. Cu cât acestea au molecule mai lungi, cu atât punctul de topire este mai ridicat. Astfel walratul, compus mai ales din acizi și alcooli relativ inferiori ( $\text{C}_{16}$ ), are p.t. 41–48°; ceara de albine, din cauza conținutului de acid palmitic, are un p.t. mijlociu, 60–62; ceara de carnauba (de pe frunzele palmierului de ceară, *Copernicia cerifera*), are punctul de solidificare

ridicat, 80–87° și este, prin aceasta, mult apreciată în tehnică. Prezența dublelor legături coboară punctul de topire, după cum se constată la esterii alcoolului oleic, care sunt lichizi.

O compoziție diferită de a altor ceruri are grăsimea de pe lina de oaie, *lanolina* (degras), obținută din lână prin extragere cu dizolvanți sau prin spălare cu săpun. Lanolina este un amestec de părți aproximativ egale de esterii, alcooli liberi și acizi liberi. Au fost izolați acizi din patru serii omoloage diferite: *a. acizi cu catenă normală* și număr par de atomi de carbon, de la C<sub>10</sub> la C<sub>26</sub>; *b. acizi din seria izo*, cu grupa CH<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)CH— marginală, de la C<sub>10</sub> la C<sub>28</sub>; *c. acizi din seria „ante-izo”*, dextrogiri, cu grupa marginală C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)CH—, cu număr impar de atomi de carbon, de la C<sub>11</sub> la C<sub>31</sub>; *d. α-hidroxi-acizi*, CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CHOH—COOH, cu număr par de atomi de carbon, de la C<sub>12</sub> la C<sub>18</sub>, optic activi.

Alcoolii izolați din lanolină aparțin claselor: *a. alcooli cu catenă normală* și număr par de atomi de carbon, de la C<sub>18</sub> la C<sub>26</sub>; *b. alcooli secundari* și alcooli inferiori optic activi, cu structură încă necunoscută c. *alcooli din clasa steroidelor* al cărei reprezentant principal, colesterolul, apărând și el în lanolină, conține un schelet cicloalcanic complicat, cu patru cicluri condensate (v. vol. II). Componentele principale ale lanolinei, hidroxicoolesterolul și metacolesterolul (ambele cu structură necunoscută), sunt substanțe hidrofile cu o extraordinară putere de emulsionare pentru apă. Amestecați cu vaselină (în proporție de 5 %), acești alcooli sterolici servesc, sub numele de *eucerină*, la fabricarea cremelor cosmetice, prin emulsionare cu apă.

## Grăsimi

O clasă de esterii, deosebit de importanți pentru fiziologia animală și vegetală și pentru diferite ramuri ale tehnicii, sunt *esterii glicerinei* sau *grăsimile*.

Alcoolul din grăsimile naturale fiind întotdeauna același, glicerina, este evident că deosebirile care se observă între diferitele grăsimi se datoresc numai acizilor.

**Acizii din grăsimi.** Acizii care se găsesc în natură, esterificați cu glicerină, sunt acizi *monocarboxilici*, cu *catenă normală* și *număr par* de atomi de carbon. Excepție fac: acidul izovalerianic (p. 752) și câțiva acizi ciclici (p. 783), care însă nu apar decât în unele grăsimi rare.

### Principalii acizi izolați din grăsimile naturale

#### I. Acizi saturați (acizi grași ; v. p. 752) (Chevreul, 1814)

Acidul butiric	(C <sub>4</sub> )	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH
Acidul capronic	(C <sub>6</sub> )	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH
Acidul caprilic	(C <sub>8</sub> )	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COOH
Acidul caprinic	(C <sub>10</sub> )	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> COOH
Acidul lauric	(C <sub>12</sub> )	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> COOH
Acidul miristic	(C <sub>14</sub> )	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> COOH
Acidul palmitic	(C <sub>16</sub> )	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> COOH
Acidul stearic	(C <sub>18</sub> )	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> COOH
Acidul arahic	(C <sub>20</sub> )	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>18</sub> COOH
Acidul behenic	(C <sub>22</sub> )	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> COOH
Acidul lignoceric	(C <sub>24</sub> )	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>22</sub> COOH

## II. Acizi nesaturați (v. p. 780)

## 1. Cu o dublă legătură

Acidul dodecenoic	(C <sub>12</sub> )	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Acidul tetradecenoic	(C <sub>14</sub> )	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Acidul palmitoleic	(C <sub>16</sub> )	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Acidul oleic	(C <sub>18</sub> )	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Acidul petroselic	(C <sub>18</sub> )	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$
Acidul eicosenoic (gadoleic)	(C <sub>20</sub> )	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Acidul erucic	(C <sub>22</sub> )	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$

## 2. Cu două duble legături (p. 781)

Acidul linolic, (C<sub>18</sub>),  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$

## 3. Cu trei duble legături (p. 782)

Acidul linolenic, (C<sub>18</sub>),  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$

Acidul elaeostearic, (C<sub>18</sub>),  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$

## 4. Cu patru duble legături

Acidul arahidonic, (C<sub>20</sub>),  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$

## 5. Cu șase duble legături

Acidul docosahexaenoic, (C<sub>22</sub>),  $\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_8\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$

## 6. Cu triple legături (v. p. 780)

## III. Acizi cu cicluri în catenă (v. p. 753 și 783)

## IV. Hidroxi- și ceto-acizi

Acidul ricinoleic, (C<sub>18</sub>),  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CHOHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$

Acidul licanic, (C<sub>18</sub>),  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{CH}=\text{CH})_3(\text{CH}_2)_4\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$

Pentru separarea acizilor din grăsimi se utilizează metodele cele mai diferite, ca: distilarea esterilor metilici, cristalizarea la temperatură joasă, formarea de aducți cu uree (p. 852) și cu dextrine ciclice (v. vol. II), extracție în contra curent și cromatografie, în diferitele ei forme, dar mai ales cromatografie pe hârtie și cromatografie de gaze a esterilor. Ultima metodă, cea mai recentă, este și cea mai promițătoare dintre toate.

Dintre toți acizii din grăsimile naturale, *acidul oleic* (C<sub>18</sub>; cu o dublă legătură, 1Δ) este cel mai răspândit. În foarte multe grăsimi, acidul oleic reprezintă mai mult de jumătate din totalul greutateii acizilor și numai în puține grăsimi el apare în proporție mai mică de 10%; din nicio grăsime cercetată până astăzi acidul oleic nu lipsește complet. Alți doi acizi nesaturați sunt, de asemenea, extrem de răspândiți, dar ei nu apar niciodată în proporție atât de mare ca acidul oleic și se găsesc uneori numai în proporție mică: *acidul linolic* (C<sub>18</sub>; 2Δ) și *acidul palmitoleic* (C<sub>16</sub>; 1Δ). Acizii nesaturați cu o singură dublă legătură apar în natură în forma *cis* (v. însă o excepție, p. 781). În acizii cu mai multe duble legături, pare, de asemenea, favorizată configurația *cis*.

Dintre acizii saturați, *acidul palmitic* (C<sub>16</sub>) se bucură de o răspândire aproape tot atât de mare ca acidul oleic. El nu lipsește din nicio grăsime și în foarte multe grăsimi se găsește în proporție de 15–50% din totalul acizilor. Mult răspândiți, dar de obicei în proporție mică, sunt apoi *acidul*



*stearic* (C<sub>18</sub>) și *acidul miristic* (C<sub>14</sub>). Acidul stearic apare în proporție mare (25% sau mai mult) numai în grăsimile de rezervă ale unor mamifere terestre (de ex. în seul de bou și de oaie) și în grăsimile unor plante tropicale (cum este untul de cacao). S-a observat că atunci când un acid saturat apare în proporție mare într-o grăsime, el este însoțit, în proporție mică, de omologul său superior și de cel inferior. Astfel, grăsimile în care acidul principal este acidul palmitic conțin și acizii miristic și stearic; grăsimile în care predomină acidul stearic (de ex. grăsimile din semințele plantelor tropicale) conțin, de asemenea, acid palmitic și acid arahic.

Proporția unui anumit acid, printre acizii unei grăsimi, poate varia în limite largi; ea poate fi mare în unele grăsimi, iar în altele foarte mică sau acidul respectiv poate lipsi. De aceea este util să se grupeze acizii unei grăsimi în două categorii: *acizi principali și secundari*. Se consideră ca acizi principali ai unei grăsimi (după T. P. Hilditch), acizii care se găsesc în proporție mai mare decât cca. 10% în acea grăsime. (Această proporție poate părea mică, dar trebuie să se țină seamă de faptul că unele grăsimi conțin zece acizi diferiți sau chiar mai mulți. )

Grăsimile naturale pot fi clasificate pe baza acizilor principali ce le compun. Este interesant că această clasificare coincide cu o clasificare a grăsimilor după proveniența lor biologică, după cum se va arăta mai departe. Cu alte cuvinte, grăsimile provenite din organisme înrudite biologic prezintă, de multe ori, asemănare chimică.

Pe de altă parte, în multe cazuri, acizii secundari pot fi caracteristici pentru o anumită grupă de grăsimi, cum este de ex. cazul acizilor saturați cu molecule mici din lapte sau a acidului palmitoleic din grăsimile mamiferelor terestre superioare (în care apare însă numai în proporție de 2–3%).

Se observă, în general, că grăsimile viețuitoarelor inferioare (bacterii, pești) au o compoziție diferită de a viețuitoarelor superioare (plante sau mamifere terestre) și mult mai complexă.

**Caracterizarea sumară a grăsimilor după conținutul lor în acizi.** *Grăsimile plantelor terestre.* Grăsimile din *carnea fructelor* oleaginoase, indiferent de familia botanică, conțin acizii oleic și palmitic (de ex. 80 % acid oleic, în acizii din uleiul de măsline). Acidul linolic apare frecvent, dar în proporție mică.

În *grăsimile de rezervă din semințe*, acizii principali sunt acizii linolic, oleic și palmitic, în proporții variabile. Uleiurile de malvacee și bombacacee conțin cca. 50% acid linolic și 20–25% acid palmitic. Uleiurile din rozacee, compozitee, labiate, linacee, graminee și alte familii conțin 10–15% acid palmitic, 30–60% acid oleic și 60–30% acid linolic. Ca exemplu menționăm uleiul de floarea-soarelui cu cca. 55–65% acid linolic, 33–36% acid oleic și 5–10% acizi palmitic și stearic.

Multe alte familii de plante terestre se caracterizează prin aceea că semințele lor conțin, ca acid principal, pe lângă acizii menționați mai sus, câte un acid caracteristic diferit de aceștia. Astfel, semințele tuturor crucifrelor (de ex rapiță) conțin 45–50% *acid erucic* (C<sub>22</sub>; 1Δ); semințele de umbelifere conțin un izomer al acidului oleic, *acidul petroselic* (C<sub>18</sub>; 1Δ); în unele leguminoase (de ex. în alunele de pământ, *Arachis hypogaea*) se găsește *acidul arahic* (C<sub>20</sub>) și mici cantități de *acid lignoceric* (C<sub>21</sub>); în timp ce grăsimile câtorva puține specii tropicale sunt bogate în acid stearic.

Anumite grăsimi vegetale prezintă o deosebită importanță industrială tocmai prin acizii caracteristici pe care îi conțin. Astfel, grăsimile din semințele diverselor specii de palmieri, cu 45–48 % *acid lauric* (C<sub>12</sub>) și 16–20 % *acid miristic* (C<sub>14</sub>), sunt o materie primă mult căutată pentru industria de săpun. Uleiul de in (din *Linum usitatissimum*), cu cca. 45–

55% *acid linolenic* ( $C_{18}$ ; 3 $\Delta$ ), 22–30% *acid linolic* ( $C_{18}$ ; 2 $\Delta$ ), 15–25% *acid oleic* ( $C_{18}$ ; 1 $\Delta$ ) și 6–10% *acid palmitic* ( $C_{16}$ ) este uleiul sicativ cel mai mult utilizat pentru fabricarea de lacuri și vopsele. Excepțional prin calitățile sale sicative este uleiul de tung, produs de plante crescând în China (*Aleurites montana* și *A. fordii*), care conțin 80 % *acid elaeostearic* ( $C_{18}$ ; 3 $\Delta$  conjugate). în sfârșit, uleiul de ricin are unele proprietăți speciale, datorită structurii neobișnuite de hidroxi-acid a acidului său principal, *acidul ricinoleic* ( $C_{18}$ ; 1 $\Delta$ ; HO) apărând în proporție de 88% din totalul acizilor. Astfel, uleiul de ricin are o vâscozitate mare, în comparație cu alte uleiuri vegetale și de aceea este utilizat uneori ca lubrifiant. Din cauza prezenței grupelor HO, uleiul de ricin este solubil în alcool și insolubil în benzină. Acest ulei dă, prin eliminare de apă, un ulei sicativ de bună calitate cu două duble legături conjugate și este cea mai bună materie primă pentru fabricarea de uleiuri sulfonate (p. 822).

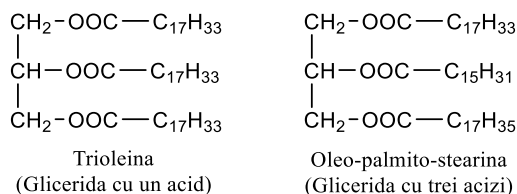
*Grăsimile animalelor terestre.* Acizii principali din grăsimile animalelor terestre sunt *acidul oleic* ( $C_{18}$ ; 1 $\Delta$ ) în proporție de 40–60% și *acidul palmitic* ( $C_{18}$ ) în proporție de 25–30%, din totalul acizilor. în unele grăsimi, de ex. la rumegătoare, *acidul stearic* ( $C_{18}$ ) înlocuiește o parte substanțială din acidul oleic. Este foarte probabil că acest acid provine din acidul oleic prin hidrogenare. Acizii nesaturați  $C_{18}$ ,  $C_{20}$  și  $C_{22}$ , care participă în proporție mare în compoziția grăsimilor animalelor acvatice, nu apar decât în cantitate mică (2–3% în total); numai în grăsimea umană *acidul palmitoleic* ( $C_{16}$ ; 1 $\Delta$ ) se găsește în proporție de cca. 6%.

Grăsimile de rezervă ale animalelor terestre conțin adesea, dar în proporție mică, *acid linolic* ( $C_{18}$ ; 2 $\Delta$ ) (v. p. 781).

Grăsimile din lapte (25% acid palmitic și 35–45% acid oleic) sunt diferite de grăsimile de rezervă ale animalelor din specia respectivă, prin faptul că proporția acizilor  $C_{18}$  este mai mică, în locul acestor acizi apărând acizi saturați inferiori,  $C_{18}$ ,  $C_{10}$ ,  $C_8$ ,  $C_6$ , și  $C_4$ . Astfel, în untul din laptele de vacă se găsește acid butiric în proporție de 4 % (în greutate) din totalul acizilor (ceea ce corespunde unei proporții de cca. 10 moli la suta de moli de acizi totali). Grăsimile din laptele de oaie și de capră conțin mai puțini acizi  $C_4$  și  $C_6$  și mai mulți  $C_8$  și  $C_{10}$  (cca. 10 moli % din ultimul). Transformarea acizilor  $C_{18}$ , în acizi saturați inferiori, are loc în glandele mamare, printr-un proces de oxidare și reducere.

*Grăsimile animalelor și plantelor acvatice.* Toate grăsimile, atât vegetale cât și animale, de origine acvatică, se caracterizează printr-o gamă largă de acizi nesaturați,  $C_{16}$ ,  $C_{18}$ ,  $C_{20}$  și  $C_{22}$  (alături de acizii secundari  $C_{14}$  și  $C_{24}$ ). Acidul saturat principal este *acidul palmitic* ( $C_{16}$ ) (12–15%), alături de acizi  $C_{14}$  și  $C_{18}$  în proporție mică. Printre acizii nesaturați predomină acizii din seria  $C_{18}$  (30–45%), dar este foarte caracteristic *acidul palmitoleic* ( $C_{16}$ ; 1 $\Delta$ ) apărând în proporție de 15–20%. Caracteristică este, de asemenea, apariția acizilor puternic nesaturați din seriile  $C_{20}$  și  $C_{22}$ , cu patru, cinci și șase duble legături în moleculă. Acești acizi sunt greu de studiat din cauza ușurinței cu care se izomerizează. Prin metoda distilării moleculare s-a reușit să se izoleze *acidul docosahexaenoic* ( $C_{22}$ ; 6 $\Delta$ ), apărând în proporție de 5–10% în grăsimea peștilor și mamiferelor marine și în proporție mai mică în peștii de apă dulce (E. H. Farmer, 1938). Acidul acesta (v. lista, p. 803) dă, prin hidrogenare catalitică, acid behenic ( $C_{22}$ ), iar cele șase duble legături ale sale nu sunt conjugate (după cum s-a stabilit prin oxidare și prin determinarea refracției moleculare).

**Structura gliceridelor.** Cei trei hidroxili ai glicerinei pot fi esterificați cu un singur acid, de ex. cu acid palmitic sau oleic, cu doi sau trei acizi diferiți.



Cele mai multe grăsimi conțin, după cum s-a arătat mai sus, doi sau trei acizi principali și alți câțiva acizi în proporție mai mică.

Acești acizi sunt astfel distribuiți între moleculele de gliceridă, încât rezultă cât mai multe gliceride mixte („principiul repartiției uniforme”). Cu alte cuvinte, fiecare moleculă de glicerină tinde spre compoziția cea mai heterogenă posibilă. Astfel de ex., untul de cacao, care conține ca acizi principali, în proporție moleculară aproximativ egală, acizii palmitic, stearic și oleic, este compus într-o mare proporție (55%) din oleo-palmito-stearină (v. formula mai sus) și din oleo-distearină (20%), în timp ce, în această grăsime, nu apar în cantități apreciabile tripalmitina, tristearina și trioleina. Uleiul de măsline, cu tot procentul său mare de acid oleic (80% din totalul acizilor), nu conține decât cca. 30% trioleină, pe lângă 45% dioleine cu un acid saturat (palmitic și stearic) și 25% linoleo-dioleine.

Seul de bou este compus din următoarele gliceride: 32% oleo-palmito-stearină, 23% palmito-dioleină, 15% oleo-dipalmitină, 11% stearo-dioleină și 17% gliceride de acizi saturați printre care s-a identificat palmito-distearina și tristearina (T. P. Hilditch).

Oarecare abateri de la regula distribuției uniforme se observă la grăsimile de rezervă ale animalelor terestre (de ex. la seurile de bovine și ovine, bogate în acid stearic) și la grăsimile din lapte, conținând acizi inferiori. Se presupune că unele gliceride din aceste grăsimi au suferit modificări (hidrogenări la dubla legătură, respectiv micșorări de molecule prin oxidări și hidrogenări; v. mai sus) în stare de molecule definitive, după sinteza lor din glicerină și acizi.

Repartiția diferită a acizilor în gliceride explică unele deosebiri între proprietățile grăsimilor. Astfel, untul de cacao și seul de oaie conțin, ca acizi principali, acizii palmitic, stearic și oleic în proporție aproximativ egală și au totuși proprietăți diferite. Astfel, untul de cacao se topește la temperatură joasă (34°) și este sfărâmicios, în timp ce seul, cu punct de topire ridicat (44—49°) este gras la pipăit și consistent. Comportarea celui dinții este aceea a unei substanțe unitare, a celui de-al doilea, a unui amestec complex.

Izolarea gliceridelor pure din grăsimi este o operație grea, necesitând tehnici speciale, ca de ex. cristalizări fracționate la temperaturi foarte scăzute. Se pot obține informații despre structura gliceridelor nesaturate dintr-un amestec, prin oxidare cu permanganat în soluție de acetona, ceea ce conduce la o rupere a resturilor de acizi nesaturați, în locul dublelor legături. La hidroliză care urmează se obțin, în locul acizilor nesaturați originari, acizi dicarboxilici, care se pot doza alături de acizii monocarboxilici proveniți din gliceridele saturate.

Gliceridele cu un singur acid se sintetizează ușor prin încălzirea glicerinei cu acidul respectiv, la 200°, în prezență de acizi minerali și eventual la presiune redusă, pentru a îndepărta apa formată. Dacă se utilizează, în această sinteză, un amestec de acizi, se formează un amestec complex de gliceride mixte. Au fost, de asemenea, studiate metodele de laborator pentru a obține gliceride mixte cu o anumită structură definită.

Gliceridele conținând două resturi acil marginale diferite posedă un atom de carbon asimetric și, în consecință, pot fi optic active. Grăsimi naturale optic active nu au fost găsite până acum, dar au fost preparate asemenea gliceride prin sinteză. Neexistența acestor gliceride optic active se datorește probabil racemizării lor ușoare, iar aceasta se explică prin migrări intermoleculare și intramoleculare de grupe acil (v. reacția de transesterificare, p. 796).

**Proprietățile grăsimilor.** 1. Grăsimile obișnuite nu pot fi distilate fără descompunere, nici chiar la presiune redusă. Numai gliceridele acizilor inferiori, cum sunt tributirina sau trilaurina, pot fi distilate, la scară de laborator, în vid înaintat.

2. Gliceridele arată fenomenul curios al „topirii duble”. Astfel tristearina pură se topește la 71°. Dacă însă o probă de tristearină a fost topită și apoi solidificată prin răcire bruscă, ea se topește întâi la 55°, apoi se solidifică și se topește din nou la 71°. Examinarea atentă a arătat existența unui al treilea punct, de topire. Fenomenul se datorește existenței a trei forme cristaline polimorfe.

	forma $\beta$	forma $\beta'$	forma $\alpha$
	p. t.	p. t.	p. t.
Tripalmitina	65,5°	56,0°	45°
Tristearina	71,5°	65,0°	54,5°
Trioleina	−5,5°	−13°	−32°

Moleculele gliceridelor au, în cristal, o conformație extinsă, așa cum se poate vedea din fig. 73. în formele  $\beta$  (stabilă) și  $\beta'$ , moleculele gliceridelor sunt înclinate față de planurile marginale (la fel ca la acizii liberi; fig. 71, p. 744); în forma  $\alpha$ , ele sunt perpendiculare pe aceste planuri.

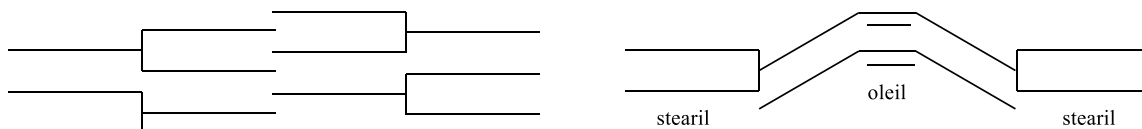


Fig. 73. Așezarea moleculelor de gliceride în cristale

Grăsimile naturale fiind amestecuri complicate de gliceride mixte, ele nu se topesc la o temperatură fixă, ci pe un interval mai larg de temperatură, înmuindu-se întâi. Ca și în cazul altor amestecuri, punctul de topire nu coincide exact cu punctul de solidificare, ci este mai ridicat. Pentru caracterizarea grăsimilor se utilizează, de obicei, punctul de solidificare, care poate fi determinat mai exact.

Unele grăsimi naturale sunt solide, altele lichide la temperatura camerei (uleiuri). Punctele de solidificare variază în limite largi (fiind de −27° la uleiul de in; −18° la uleiul de floarea-soarelui; 19–24° la untul de vacă și 30–38° la seul de bou).

Punctul de solidificare al unei grăsimi este determinat de natura acizilor care o compun; el este cu atât mai ridicat, cu cât proporția de acizi saturați este mai mare.

Multe grăsimi sunt apreciate, în tehnică, după punctul de solidificare al acizilor grași. Determinarea se face cu acizii grași izolați prin saponificare, după o metodă standard.

3. Grăsimile se dizolvă ușor în eter, sulfură de carbon, compuși halogenați (tetraclorură de carbon, cloroform, tricloretenă), în hidrocarburi aromatice (benzen, toluen) și în benzină. Cele

solide se dizolvă greu în eter de petrol; în alcool rece, sunt insolubile (v. însă solubilitatea uleiului de ricin, p. 808).

În apă, grăsimile sunt insolubile; ele pot însă forma dispersii coloide sau emulsii. Acestea se stabilizează prin prezența anumitor substanțe capilar-active, emulgatorii, cum sunt proteinele, săpunul și unii acizi sulfonici, în special în mediu slab alcalin. Emulsiile au mare importanță tehnică. O emulsie naturală de grăsime, stabilizată prin proteine, este laptele.

4. Printre reacțiile grăsimilor, deosebit de importantă este hidroliza sau saponificarea, care se poate realiza atât cu acizi cât și cu baze. Dublele legături din acizii nesaturați ai grăsimilor pot fi hidrogenate catalitic și adăunează normal bromul și iodul.

Deosebit de importante sunt reacțiile de autoxidare și polimerizare care stau la baza utilizării anumitor grăsimi vegetale pentru fabricarea de lacuri și vopsele. Din acest punct de vedere, grăsimile vegetale lichide se împart, de obicei, în trei categorii: *uleiuri nesicative*, *semisicative* și *sicative* (v. mai jos „indicele de iod”). Uleiurile nesicative sunt cele mai potrivite pentru scopuri alimentare. Uleiul de floarea-soarelui servește, de asemenea, pe scară mare, în alimentație, dar datorită conținutului său mare în acid linolic este utilizat și ca ulei sicativ, de obicei amestecat cu ulei de in. Acest ulei din urmă, bogat în acid linolenic, este uleiul sicativ cel mai utilizat. (Despre reacțiile chimice respective, v. p. 818.)

Pentru caracterizarea chimică a grăsimilor, se folosesc următoarele mărimi determinate analitic:

a. *Indice de aciditate*. Grăsimile naturale sunt neutre. în timpul prelucrării sau al conservării se formează însă acizi liberi, în cantitate variabilă, prin saponificare sau rănecizire.

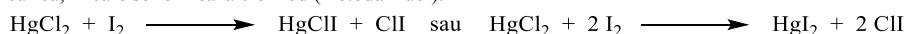
Aceștia se determină prin titrare cu hidroxid de potasiu, în soluție alcoolică. Indicele de aciditate este numărul de miligrame de KOH, neutralizate de un gram de grăsime.

b. Prin *indice de saponificare* se înțelege numărul de miligrame de KOH ce se consumă la saponificarea unui gram de grăsime, atunci când aceasta se fierbe cu un exces de hidroxid de potasiu în soluție alcoolică. Trioleina pură are indicele de saponificare 192.

Cum multe grăsimi au un procent mare de acizi  $C_{18}$ , ele au indici de saponificare apropiați de 190. Un indice de saponificare mare indică prezența unor acizi cu molecule mici. Astfel, untul are indicele de saponificare în jurul cifrei 226, iar grăsimea din nuca de cocos 245—246. Indici de saponificare mici indică prezența unor acizi mai înalți (de ex. la uleiul de rapiță, indicele de saponificare este 172—174) sau a unor substanțe nesaponificabile.

c. *Indicele de iod* exprimă, în procente, cantitatea de halogen, calculată ca iod, care se poate adăuna la dublele legături ale unei grăsimi, în anumite condiții de lucru, bine determinate<sup>1</sup>. Indicele de iod este deci o măsură a nesaturării acizilor din grăsime. Cum însă adăuna iodului nu este cantitativă, indicele de iod are mai mult o valoare convențională. Ei este important pentru aprecierea calității uleiurilor sicative: acestea au un indice de iod de peste 130 (uleiul de in între 170 și 180). Pentru comparație vom mai adăuna că triglicerida acidului linolenic, componenta principală a uleiului de in, are un indice de iod teoretic de 173,6. Uleiurile nesicative au indici de iod sub 90 (de ex. uleiul de măsline 75—88). Uleiul de floarea-soarelui (semisicativ) are indicele de iod 127—136.

<sup>1</sup> Cum iodul este prea puțin reactiv, se utilizează fie o soluție de clor-iod, CII (metoda Wijs), fie o soluție alcoolică de iod și clorură mercurică, în care se formează clor-iod (metoda Hübl):



**Biochimia grăsimilor.** 1. *Clasificare.* Grăsimile fac parte dintr-o vastă grupă de produși naturali numiți în chimia biologică *lipide*, caracterizați prin rolul esențial pe care îl joacă, în compoziția lor, acizii alifatici monocarboxilici superiori. Se disting două subgrupe: *lipidele simple*, cuprinzând grăsimile și cerurile, și *lipidele compuse*, printre care se numără fosfatidele și cerebrozidele. Uneori se înglobează în clasa lipidelor unii produși naturali (cum sunt steroidele, carotinoidele și unele vitamine) care nu au însă decât o singură proprietate comună cu lipidele: insolubilitatea în apă și solubilitatea în dizolvanți organici.

2. *Degradarea grăsimilor în organismul animal.* a. Grăsimile sunt un aliment esențial. Ele au, ca și hidrații de carbon, un rol important în producerea de energie. Organismul animal poate face depozite de grăsimi de rezervă.

În cursul digestiei, organismul animal hidrolizează grăsimile, folosindu-se pentru aceasta de enzime, numite lipaze. Se găsesc lipaze în salivă, în suc gastric, pancreatic și intestinal, precum și în mai toate organele, deosebit de abundent în ficat. De asemenea, plantele conțin lipaze (fitolipaze), în special în organele bogate în grăsimi, cum sunt semințele oleaginoase (de ex. semințele de ricin).

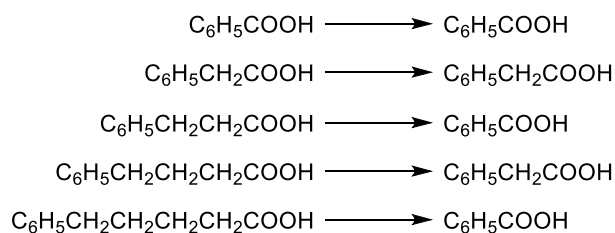
Acizii formați prin hidroliza grăsimii, în timpul digestiei, străbat peretele intestinului și se combină apoi din nou cu glicerină, resintetizând grăsimi sau fosfatide.

b. Acizii din grăsimi sunt oxidați în organismul animal până la bioxid de carbon și apă. Se cunosc astăzi toate stadiile intermediare ale acestui proces complicat. Primul atac decurge prin *oxidare în poziție β* față de grupa carboxil. Acidul β-cetonic ce ia naștere astfel se desface, printr-un proces hidrolitic, într-un nou acid și acid acetic:

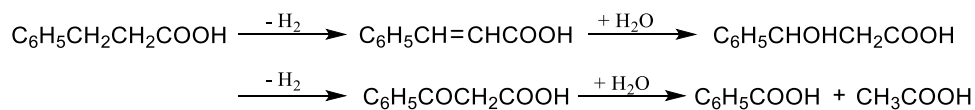


Noul acid format suferă o oxidare similară, până se ajunge la *acidul acetilacetic*,  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOH}$ . Acesta este oxidat în țesuturi, în special în mușchi, până la  $\text{CO}_2$  și  $\text{H}_2\text{O}$ .

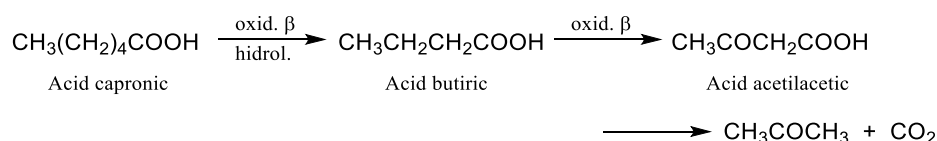
Vom menționa câteva dintre dovezile experimentale pe care se bazează mecanismul oxidării β. Dacă se introduce, în hrana unui animal, omologi ai acidului benzoic de tipul indicat mai departe, se izolează din urina animalului fie acid benzoic, fie acid fenilacetic (combinați cu glicocol, ca amide), după cum catena laterală conține un număr impar sau par de atomi de carbon (F. Knoop, 1905):



Prin încercări similare, pornind de la diferenții intermediari formulați mai jos, s-a dovedit că reacția trece prin următoarele faze (H. D. Dakin):

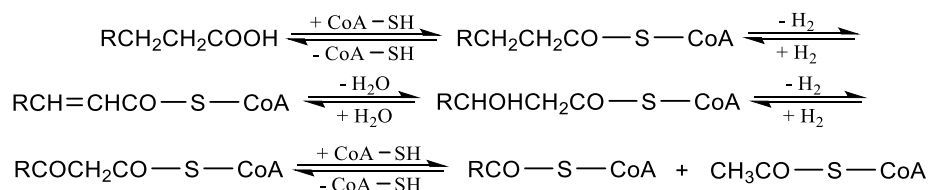


Mai instructive, fiind mai apropiate de condițiile fiziologice normale, sunt încercările de perfuzie printr-un ficat proaspăt preluat de la un animal. Acizii cu număr par de atomi de carbon, C<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>, C<sub>8</sub> și C<sub>10</sub>, dau, în aceste condiții, acetona în cantitate relativ mare; acizii cu număr impar dau acid propionic (C<sub>3</sub>) (G. Embden). Acetona provine din acid acetilacetic prin decarboxilare, o reacție care decurge spontan și ușor, fără intervenția unei enzime:



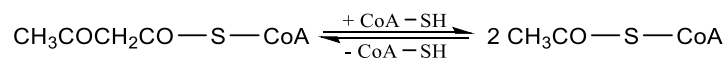
În oxidarea  $\beta$ , joacă un rol esențial un sistem enzimatic numit *coenzimă A* (F. Lipmann, F. Lynen, S. Ochoa; 1950–1953). Coenzima A conține o grupă sulfhidril, SH, la marginea unei molecule mai complicate (v. vol. II) și va fi formulată aici CoA–SH.

Diferitele faze ale oxidării îi pot fi astfel redată:



Toate enzimele care produc aceste eliminări și aditii de hidrogen și de apă sunt astăzi bine cunoscute.

Prin repetarea acestui proces se desprind succesiv din acidul gras inițial molecule de acetyl-coenzimă A, CH<sub>3</sub>CO–S–CoA, ajungându-se la sfârșit la aceto-acetyl-coenzimă A, CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>CO–S–CoA. Acest compus dă în parte, prin hidroliză cu ajutorul unei enzime, acid acetilacetic liber, în parte se desface în două molecule de acetyl-coenzimă A:



Acetyl-coenzima A ajunge pe calea sângelui în țesuturi unde este implicată în procesul normal de degradare oxidativă a hidraților de carbon (glicogenului) în care se formează de asemenea acetyl-coenzimă A. Compusul acesta se combină cu un intermediar al acestui proces (acidul oxalilacetic) și dă acid citric (v. vol. II, „Glicoliza”). Produșii finali de oxidare ai restului acetyl sunt CO<sub>2</sub> și H<sub>2</sub>O.

Aceste procese oxidative sunt folosite de organism pentru producere de energie. în cazul bolii numită diabet, degradarea oxidativă normală a glicogenului este împiedicată într-o măsură mai mare sau mai mică. în sânge se acumulează, pe de o parte glucoză, pe de altă parte acid acetilacetic, provenit din oxidarea incompletă a grăsimilor în ficat. Acidul acetilacetic nu se poate oxida, fiindcă oxidarea glucozei de care depinde acest proces este inhibată. De aceea, acidul acetilacetic atinge în sânge concentrații mult mai mari decât cele normale (foarte mici) și el se decarboxilează în modul indicat mai sus, dând acetona (acidoză). Aceasta poate ajunge la concentrații mari și se elimină prin urină (acetonurie), alături de glucoza neoxidată (glucozurie).

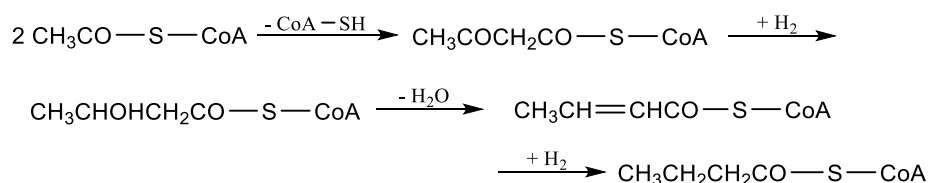
Acizii cu număr impar de atomi de carbon se oxidează în organism în mod similar, dar produsul final este acidul propionic. Acesta trece prin oxidare în acid lactic și acid piruvic, adică în produși normali ai degradării hidraților de carbon în organismul animal. De aceea, în alimentația bolnavilor de diabet se utilizează grăsimi sintetice cu acizi cu număr impar de atomi de carbon.

3. Sinteza grăsimilor în organisme vii. Produsul asimilației bioxidului de carbon în plante este un hidrat de carbon, amidonul. Acesta servește plantei ca materie primă pentru sinteza tuturor celorlalte substanțe organice, inclusiv a grăsimilor. Organismul animal sintetizează, de asemenea, grăsimi din hidrați de carbon, după cum se constată din experiențe de nutriție a unor animale, cu alimente bogate în hidrați de carbon, dar sărace în grăsimi.

Formarea glicerinei din hidrați de carbon este ușor de înțeles, din cauza înrudirii structurale dintre acești compuși; mecanismul sintezei acizilor grași a fost lămurit abia recent.

Din faptul că moleculele acizilor din grăsimi conțin un număr par de atomi de carbon, s-a bănuț încă demult că aceștia provin dintr-un intermediar cu molecule compuse din doi atomi de carbon. S-a dovedit, prin folosirea de elemente trasoare, că acest intermediar este acidul acetic. Tratănd soluții de  $^{14}\text{CH}_3\text{COONa}$ , în *vitro*, cu felii de ficat, rinichi, inimă, splină, glandă mamară etc. s-au obținut acizi grași superiori conținând  $^{14}\text{C}$ . Pe de altă parte, este știut că acidul acetic este un produs normal de degradare oxidativă a hidraților de carbon în organismul animal. Tratănd glucoză- $^{14}\text{C}$ , cu felii de organe, s-au obținut grăsimi cu izotopul  $^{14}\text{C}$  în moleculele acizilor lor, dovedindu-se astfel că grăsimile provin din hidrați de carbon.

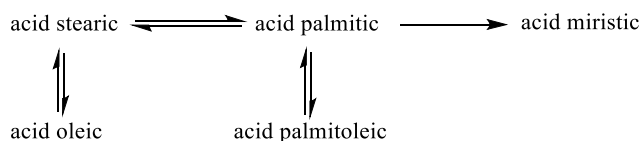
Sinteza acizilor superiori pornește de la acetyl-coenzimă A („acid acetic activat”) și urmează următoarea cale:



Butiril-coenzimă A, astfel formată, reacționează cu o nouă moleculă de acetyl-coenzimă A, dând capronil-coenzimă A. Prin repetarea de opt ori a acestor cicluri se ajunge la stearil-coenzimă A.

După cum se vede, sinteza acizilor superiori, în organismul animal, urmează exact calea inversă a procesului de degradare descris mai sus.

S-a mai dovedit, prin încorporare de  $^{14}\text{CH}_3\text{COO}^-$ , că acidul palmitic își lungește catena la grupa  $\text{COOH}$ , dând acid stearic. Prin folosire de izotopi s-a stabilit apoi că pot avea loc reacțiile:



Se știe mai demult că animalele superioare nu pot sintetiza anumiți acizi nesaturați, cum este acidul linolic. Grăsimea de rezervă a acestor animale (de ex. a porcului) conține mici cantități de acid linolic ( $\text{C}_{18}$ ;  $2\Delta$ ) care provine din grăsimi vegetale conținute în hrană și este încorporat ca atare în grăsimea animalului (la fel pot fi încorporați și



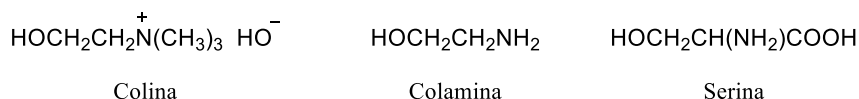
alți acizi din hrană). Lipsa acidului linolic din hrana acestor animale se manifestă prin anumite tulburări caracteristice.

4. *Râncezire grăsimilor*. La conservarea grăsimilor, în prezența aerului, au loc transformări care se manifestă prin creșterea acidității, prin apariția unui miros și unui gust iute, neplăcut, sau prin ambele aceste efecte.

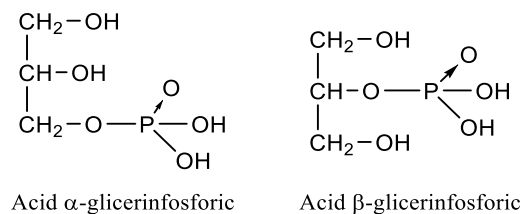
Un tip obișnuit de râncezire, *râncezirea hidrolitică*, se produce în prezența umezelii și a lipazelor. Sunt expuse acestui gen de râncezire mai ales grăsimile vegetale, nerafinate, precum și uleiurile de pește, brute, bogate în lipaze. Prin hidroliză se formează acizi liberi, ceea ce se constată prin mărirea indicelui de aciditate. Râncezirea hidrolitică este mult favorizată de mucegaiuri (*Penicillium*, *Aspergillus*) producătoare de lipaze.

Se cunosc două forme de *râncezire oxidativă*. Una este o oxidare  $\beta$ , având loc după mecanismul expus mai sus, sub influența enzimelor produse de mucegaiuri. În acest proces se formează metil-cetone,  $R-CO-CH_3$ , care provin, prin decarboxilare, din acizii  $\beta$ -cetonici formați primar,  $R-CO-CH_2-COOH$ . Cetonele  $C_8-C_{12}$  au un miros deosebit de puternic și neplăcut. Mult mai frecventă este râncezirea prin autoxidarea acizilor nesaturați, după mecanismul descris mai departe în cazul uleiurilor sicative. În acest proces se formează întâi hidroperoxizi ce pot fi puși în evidență cu ioni de iod și apoi aldehide și acizi cu molecule de mărime mijlocie, urât mirositoare, ce provin fără îndoială din acizi nesaturați, prin ruperea oxidativă a moleculelor lor. Procesul acesta este accelerat de lumină și poate fi împiedicat prin adăugare de inhibitori (antioxidanți).

**Fosfatide.** Sub numele de *fosfatide* se cuprind acele lipide care dau prin hidroliză, în afară de glicerină și de acizi monocarboxilici superiori, acid fosforic și un amino-alcool. Se disting două clase de fosfatide, *lecitinele* și *cefalinele*, care se deosebesc prin amino-alcoolul lor: *colină*, în cazul lecitinelor, *colamină* (etanolamină) în cazul cefalinelor. În unele cefaline s-a găsit, în loc de colamină, un hidroxi-amino-acid, *serina* (se va observa că serina poate trece, prin decarboxilare, în colamină):



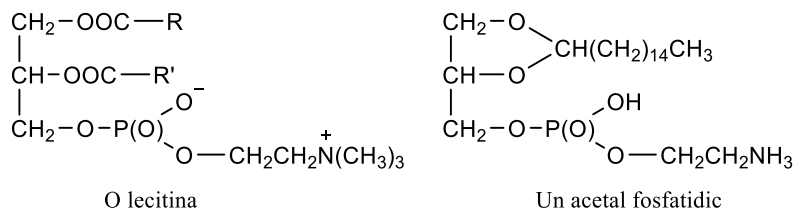
Hidroliza parțială a fosfatidelor, cu hidroxid de bariu, duce la un amestec de acizi  $\alpha$ - și  $\beta$ -glicerinfosforici:



Acidul  $\alpha$ -glicerinfosforic conține un atom de carbon asimetric și este optic activ (optic active sunt și fosfatidele naturale). Acidul ( $\beta$ -glicerinfosforic este un produs secundar ce se formează, în cursul hidrolizei, prin izomerizare.

În fosfatidele naturale, cei doi hidroxi ce mai rămân glicerinei sunt esterificați cu acizii obișnuiți din grăsimi, ca de ex. acizii palmitic, stearic, oleic, linolic, dar se întâlnesc și acizi de un

tip special, cum este acidul arahidonic,  $C_{20}H_{32}O_2$ , cu patru duble legături în moleculă (p. 806). Amino-alcoolul este legat ca ester de acidul fosforic:



Fosfatidele sunt mult răspândite în plante și în animale, mai ales în gălbenușul de ou (lekithos), creier, inimă și ficat, iar în cantități mici în semințele oleaginoase, cum sunt cele de rapiță și de soia.

Fosfatidele nu pot fi obținute cristalizate, ci sunt substanțe de consistența cerii, albe, higroscopice. Lecitinele sunt solubile în alcool și în eter, cefalinele numai în eter. Fosfatidele formează soluții coloide în apă, datorită caracterului lor de *ioni bipolari* (amfioni). Fosfatidele sunt agenți cu activitate superficială, adică au proprietatea de a se acumula pe suprafețele de separare dintre apă și alte lichide. Prin aceasta ele joacă un rol important de regulatori ai permeabilității membranelor celulare. De asemenea contribuie la transportul grăsimilor în organismul animal, probabil și la formarea grăsimii din lapte, în glanda mamară și la transmiterea excitației nervoase. Fosfatidele de tipul descris mai sus sunt hidrolizate de enzime numite *lecitinaze*.

Interesanți sunt *acetalii fosfatidici* (sau plasmalogenii) care însoțesc fosfatidele în multe organe și care dau, prin hidroliză acidă, aldehide superioare (de ex. aldehidele palmitică și stearică).

**Tehnologia grăsimilor.** 1. *Izolarea și rafinarea.* Grăsimile vegetale din semințe și fructe cărnoase (măsline) se obțin prin presare la rece sau la cald sau prin extragere cu dizolvanți (benzină, tetraclorură de carbon, tricloretenă). Acest procedeu din urmă permite o izolare mai completă a grăsimii. Grăsimile animale se izolează prin topirea țesuturilor în care sunt conținute și numai rar prin extragere (grăsimi de oase, extrasă cu benzină).

Grăsimile brute conțin unele impurități, suspendate sau dizolvate, care alterează gustul sau sunt supărătoare în diversele întrebuințări tehnice. De aceea, grăsimile destinate a servi ca alimente și cele mai multe dintre grăsimile utilizate pentru scopuri tehnice trebuie supuse unor operații de purificare, înainte de întrebuințare. Excepție fac numai grăsimile animale obținute prin topire din materiale pure, anume alese, sau unele uleiuri fabricate prin stoarcere (incompletă) la rece.

În primul rând trebuie îndepărtate impuritățile suspendate, praf etc., care se găsesc în orice grăsime. Aceasta se realizează prin decantare sau, mai bine, prin filtrare. Rafinarea propriu-zisă, care urmează, are scopul: *a.* de a îndepărta unele substanțe dizolvate coloid: proteine, mucine și fosfatide, de cele mai multe ori nedefinite și cuprinse sub denumirea de *materii mucilaginoase* (desmucilaginare); *b.* de a îndepărta acizii liberi din grăsimi (neutralizare); *c.* de a îndepărta coloranții (decolorare, albire); *d.* de a îndepărta substanțele volatile cu molecule mai mici, hidrocarburi, aldehide sau cetone, care dau grăsimii miros și gust neplăcut (dezodorizare).

Îndepărtarea materiilor mucilaginoase se realizează prin tratarea grăsimii cu mici cantități de acid sulfuric concentrat, care produce o coagulare și o carbonizare a materiilor coloide suspendate.

Neutralizarea grăsimii se face prin tratare cu hidroxid de sodiu. Se formează un săpun de sodiu (soap-stok) care antrenează, depunându-se, și substanțele coloide.

Pentru decolorare se întrebuințează pământuri decolorante (pământ de Florida, hidrosilicați de aluminiu și magneziu naturali, activați prin tratare cu acizi minerali) sau cărbune activ, care adsorb, pe suprafața lor, substanțele colorante nedefinite. Dezodorizarea se îndeplinește prin tratarea uleiului cu vapori de apă supraîncălziți, de 180–250°, care antrenează materiile volatile mirositoare.

2. *Grăsimi comestibile.* Dintre toate întrebuințările grăsimilor, cea mai importantă este în alimentație. Grăsimile animale obținute prin topire sunt, în general, suficient de pure și nu necesită nicio rafinare. Uleiurile vegetale se supun unei rafinări prin metodele expuse mai sus sau, după necesitate, numai prin unele dintre ele.

*Untul artificial* sau *margarina* este o emulsie de grăsimi vegetală sau animală în lapte de obicei smântânit, având aspectul, consistența, mirosul și gustul untului natural. Grăsimile întrebuințate la fabricarea margarinei sunt fie de origine animală (seu moale obținut prin presare la temperatură joasă, „premier jus”), fie de origine vegetală, în special grăsimi solide tropicale, cum sunt cele de cocos și de palmier, fie grăsimi hidrogenate.

„Solidificarea” (*hidrogenarea*) grăsimilor. Cele mai multe dintre grăsimile naturale sunt lichide și de aceea nu se pot întrebuința direct pentru fabricarea margarinei și a săpunului. Prin hidrogenarea catalitică a dublelor legături din acizii grăsimilor lichide, aceștia se transformă în acizi saturați și totodată se ridică și punctele de topire ale grăsimilor. Ca materii prime servesc uleiurile animale lichide, cum sunt uleiurile urât mirositoare de pește sau de mamifere marine și uleiurile vegetale, de bumbac, de arahide, de rapiță etc., nesaturate. Prin hidrogenare dispar mirosul și culoarea închisă. Catalizatorul întrebuințat este nichelul, obținut prin reducerea oxidului. Hidrogenarea se realizează în fază lichidă, la 160–200° și la 2–15 at. Hidrogenarea se poate duce până la dispariția completă a dubelor legături; în practică se oprește însă atunci când produsul are saturarea dorită, care se controlează în timpul operației, prin punctul de topire și indicele de iod. Grăsimile hidrogenate se aseamănă în totul cu cele solide naturale.

3. *Uleiurile sicative.* Cele mai răspândite vopsele și lacuri au la bază o grăsime lichidă, sactivă: uleiul de în (din *Linum usitalissimum*) sau, mai rar, uleiul de cânepă sau chiar uleiul de floarea-soarelui. Printre puținele uleiuri de plante exotice, folosite în acest scop, vom menționa, din cauza proprietăților sale remarcabile, numai uleiul de tung sau ulei de lemn chinezesc (v. p. 782).

În strat subțire, uleiurile sicative se întăresc după câțva timp, formând un film lucios, elastic, insolubil în benzină și în alți dizolvanți organici și rezistent la intemperii.

Fenomenul acesta de „uscare” este mult accelerat, dacă uleiul este supus, în prealabil, unuia din următoarele tratamente.

*Uleiul de în „fiert”* se fabrică prin încălzirea uleiului de în, la 250–300°, cu mici cantități de oxizi de cobalt, mangan sau plumb (cu activitate descrescândă în ordinea de mai sus), care saponifică o mică parte din ulei, formând săpunuri solubile în ulei. Cum acest procedeu are ca rezultat o închidere a culorii, din cauza temperaturii prea înalte, s-a modificat modul de lucru, și anume se prepară mai întâi, într-o operație separată, sărurile metalelor de mai sus cu acidul linolenic, cu acizii din rășini naturale (colofoniu) sau cu acizi naftenici, iar aceste săruri, numite *sicativi*, se dizolvă apoi în ulei, la temperatura de 120–160°.

Sub numele de *standoele* se utilizează, mai ales pentru fabricarea cernelii de tipar, uleiuri de în încălzite la cca. 300°, fără catalizatori, în vase închise, din care se gonește aerul cu CO<sub>2</sub>. Uleiurile acestea au o culoare deschisă, o vâscozitate mai mare și o bună tendință de uscare.

*Formarea filmului protector insolubil.* Proprietatea grăsimilor lichide de a se usca, sactivitatea, este funcție de conținutul acestor grăsimi în acizi nesaturați și anume ea nu apare decât la uleiurile care au un conținut mai mare în acizi cu două sau trei duble legături, cum sunt acizii linolic, linolenic sau elaeostearic. Proprietățile filmului obținut

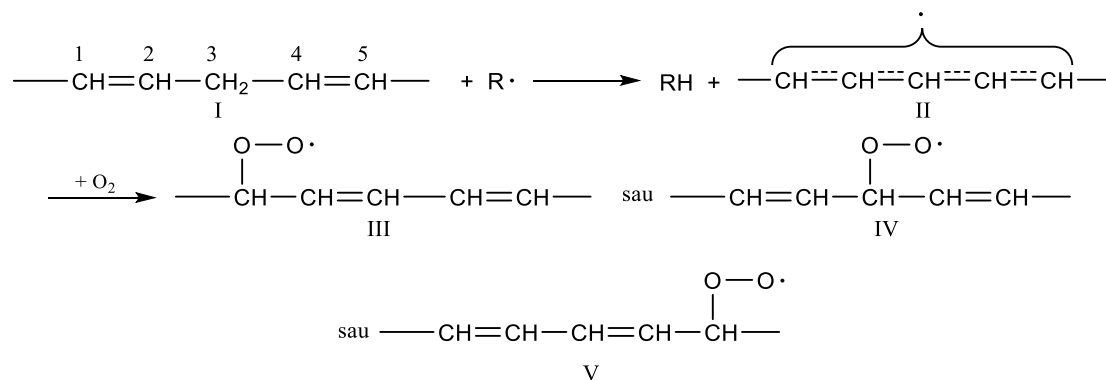
(compus dintr-un polimer oxidat, numit *oxină* sau *linoxină*), anume marea sa rezistență mecanică și insolubilitatea sa, sunt semne evidente ale formării unor macromolecule tridimensionale, rezultate din reacții de polimerizare. S-au stabilit greutatea moleculară de ordinul 25 000—50 000.

În fenomenul „uscării” uleiului joacă un rol însemnat oxigenul din aer, care este absorbit la început cu lăcomie. Un ulei de in, cu 0, 1% sicativ de cobalt, absoarbe în 14 zile o cantitate de oxigen egală cu 40% din propria sa greutate, ceea ce echivalează cu 8 atomi de oxigen pentru o catenă de acid C<sub>18</sub>. Din aceștia, 4—5 atomi de oxigen rămân în film, care are, după câteva zile, o compoziție aproape constantă, C<sub>19</sub>H<sub>32</sub>O<sub>6,3</sub> (raportată la o moleculă de acid și 1/3 moleculă de glicerină).

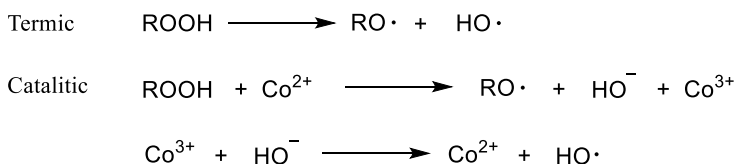
În perioada în care se absoarbe oxigenul (40%) se elimină cca. 30 % produși volatili, care au fost captați în reactivi adecvați și analizați. S-au identificat H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, aldehyde (mai ales aldehida propionică) și acizi (mai ales acidul formic), precum și aldehyde și cetone mai înalte, în urme, cărora se datorește mirosul uleiului în timpul uscării.

Din faptul că uleiul de tung se usucă mai repede și dă filme mai rezistente decât uleiul de in, s-a dedus că poziția conjugată a dublelor legături din acidul elaeostearic, care stă la baza uleiului de tung, este mult favorabilă polimerizării, față de poziția izolată a dublelor legături din acidul linolenic al uleiului de in. Se admite că în timpul tratamentelor termice la care se supune uleiul de in, se produce o migrare parțială a dublelor legături din pozițiile izolate în poziții conjugate, explicându-se astfel acțiunea favorabilă a tratamentului termic. (Totodată, la fabricarea standoelului se produce și o polimerizare parțială, ceea ce se recunoaște din creșterea vâscozității.

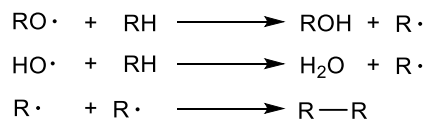
*Mecanismul „uscării” uleiurilor sicative.* Deosebit de interesantă este observația că esterul etilic al acidului linolic, posedând duble legături izolate (v. formula p. 806), se transformă prin autoxidare într-un produs cu duble legături conjugate, după cum se constată din spectrul de absorbție (J. L. Bolland). Conform mecanismului general al reacțiilor în lanțuite, un radical inițial provoacă extragerea unui atom de hidrogen din poziția alilică, deosebit de reactivă (adică de la grupa CH<sub>2</sub>, dintre cele două duble legături) și dă un radical liber conjugat II, de același tip cu radicalul alil (p. 378). Acesta se poate lega cu molecula de oxigen în pozițiile 1, 3 sau 5, dând radicali peroxidici III, IV sau V. În realitate, pozițiile 1 și 5 vor fi preferate față de poziția 3, căci radicalii hidroperoxidici III și V conțin duble legături conjugate, spre deosebire de IV cu duble legături izolate și, după cum se știe, sistemele conjugate sunt mai stabile:



Radicalul peroxidic III sau V reacționează cu esterul acidului linolic I, la fel cum reacționează R, și dă un nou radical conjugat II, continuându-se astfel lanțul de reacții. Totodată, radicalii peroxidici III sau V se transformă în *hidroperoxizi* de tipul R—O—OH. Acești hidroperoxizi se pot rupe termic sau catalitic în câte doi radicali, RO<sup>•</sup> sau HO<sup>•</sup>, explicându-se astfel mersul autocatalitic al reacției de autoxidare:

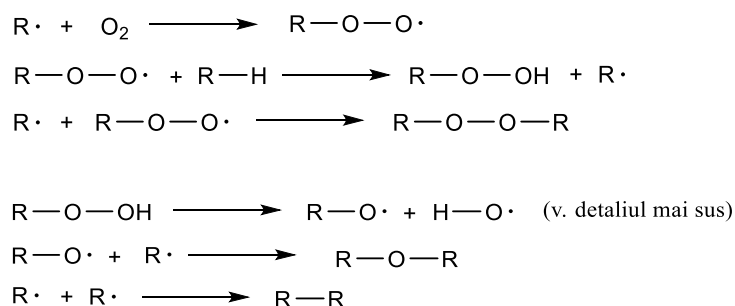


Noii radicali formați acționează asupra resturilor de acizi nesaturați (RH) prin extragere de hidrogen. Radicalii ce iau naștere se stabilizează, într-o mare măsură, prin dimerizare:

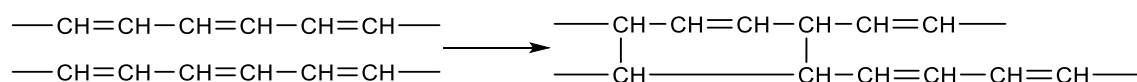


Rezultatul este în realitate o polimerizare, fiindcă o moleculă de gliceridă conține trei resturi de acid superior nesaturat.

În afară de polimeri cu legături C—C (cum este R—R formulat mai sus), au mai fost identificate în filmul polimer și legături C—O—O—C și C—O—C, între resturi de acizi superiori. Primele se recunosc prin ruperea lor ușoară la hidrogenare, cele din urmă prin rupere cu acid iodhidric. (Aceste studii s-au făcut cu linoleat de metil. ) Formarea acestor polimeri se explică prin reacții radicalice obișnuite. Întregul proces se poate formula:



Pe de altă parte s-a stabilit că acizii nesaturați cu duble legături conjugate se mai polimerizează și prin mecanismul sintezei dien (E. H. Farmer, 1940). în cazul esterului metilic al acidului elaeostearic, reacția de dimerizare se va formula deci:



Într-adevăr, dimerul acestui ester, oxidat energic, dă acid benzen-1, 2, 3, 4-tetracarboxilic (acid prehnitic). Același acid aromatic se formează, dar cu randament mai mic, prin oxidarea dimerilor obținuți din esterii metilici ai acizilor linolic și linolenic.

*Linoleumul* se fabrică prin încălzirea, însoțită de suflare de aer, a uleiului de in. Polimerul oxidat, linoxina, obținut sub forma unei mase plastice cu mare rezistență mecanică, se amestecă apoi cu substanțe inerte și se aplică pe pânză.

4. *Lubrefianți.* Uleiurile vegetale pure se întrebuințează ca *uleiuri de uns* numai pe scară redusă. Grăsimile, de obicei animale (seu), servesc însă la fabricarea *unsorilor consistente* (săpunuri de calciu, sodiu sau aluminiu, emulsionate în uleiuri minerale). Se utilizează și unsori consistente pe bază de săpun de litiu, mult mai rezistente la apă.

Vom mai menționa importante utilizări ale grăsimilor pentru scopuri farmaceutice și cosmetice, la tăbăcirea pielii și la fabricarea factisului întrebuințat în industria cauciucului.

5. *Fabricarea glicerinei.* Materiile prime folosite sunt grăsimi solide, anume: seul, grăsimea din oase, grăsimi vegetale, cum sunt untul de cocos sau de palmier, și grăsimi hidrogenate. În tehnică se utilizează pentru hidroliză (scindarea) grăsimilor mai ales *scindarea în autoclavă*. Aceasta constă în încălzirea grăsimii cu apă și mici cantități (cca. 0, 6%) de oxid de zinc, uneori cu un adaos de zinc metalic în pulbere, care are scopul de a produce acizi de culoare mai deschisă. Oxidul de zinc formează cu acizii din grăsime un săpun care emulsionează grăsimea și catalizează hidroliză. Încălzirea se face la 140–150° și 7–8 at, cca. 8 ore. După hidroliză se separă apa, în care se află glicerina, iar acizii se spală cu acid diluat pentru a descompune săpunurile de zinc.

Glicerina (v. și p. 462) se izolează de preferință din apele rămase de la procedeele de scindare ale grăsimilor, descrise mai sus. Acestea nu conțin, în afară de glicerină, decât puține impurități. Se poate izola însă glicerina și din leșile de la fabricarea săpunului prin saponificare alcalină. După ce se îndepărtează o parte din impurități cu var sau cu acid sulfuric, după caz, se concentrează apele, de obicei în vid, până se obține o glicerină tehnică de 80–85 %. Aceasta se decolorează cu cărbune activ și este astfel destul de pură pentru multe întrebuințări. Pentru altele, în special pentru fabricarea nitroglicerinei (p. 505), este necesar să se distile produsul în vid.

**Săpunuri.** Sărurile acizilor din grăsimi, săpunurile, au numeroase aplicații. Cel mai mult se fabrică și se utilizează *săpunul de sodiu*.

*a. Materii prime.* Pentru fabricarea săpunului pot servi grăsimile cele mai diverse. Grăsimile solide, bogate în acizi saturați, cum sunt seul de bou sau de oaie, grăsimile de cocos sau de palmier și grăsimile hidrogenate dau săpunuri tari; grăsimile lichide dau săpunuri cu atât mai moi, cu cât au un conținut mai mare în acizi nesaturați. Uleiurile vegetale lichide se utilizează la fabricarea de săpun, de obicei în amestec cu grăsimi solide sau hidrogenate. Un conținut prea mare în acid stearic (C<sub>18</sub>) micșorează solubilitatea și puterea de spumegare. Dimpotrivă, acidul lauric (C<sub>12</sub>) dă naștere unui săpun ce spumegă abundant; de aceea, în săpunurile bune, se adaugă grăsimi de cocos sau de palmier, bogate în acest acid. Acidul oleic dă, de asemenea, un săpun de bună calitate.

*b. Fabricarea săpunului.* În procedeul obișnuit de fabricare a săpunului se încălzește grăsimea, cu aburi introduși direct, la 100°, și se adaugă soluția de hidroxid de sodiu, la început în mici porțiuni, pentru a obține o emulsie; aceasta se saponifică mai repede (12–24 ore) decât amestecul neomogen al grăsimii cu soluția apoasă a întregii cantități de sodă. Îndată ce se formează săpun, în concentrație apreciabilă în acest amestec, viteza de reacție crește brusc, fiindcă săpunul topit este un bun dizolvant atât pentru grăsime cât și pentru hidroxidul de sodiu și reacția are loc, către sfârșitul procesului, în soluție omogenă de săpun.

Produsul astfel obținut, numit în tehnică *săpun-clei*, conține toată glicerina, rezultată din reacția de saponificare, și multă apă. Prin adăugarea unei soluții concentrate de clorură de sodiu se separă *săpunul-miez*, topit, la fund rămânând un strat apos, care conține glicerina. (Acesta poate fi utilizat la fabricarea glicerinei, dar pentru această fabricație este mult mai avantajos să se facă scindarea grăsimii prin procedeul în autoclavă; acizii grași obținuți pot fi apoi transformați în săpun, prin neutralizare cu hidroxid și chiar cu carbonat de sodiu.) Săpunul miez conține 62–64 % acizi grași și el poate fi utilizat ca săpun de rufe. Pentru fabricarea săpunului de toaletă, săpunul miez (obținut din grăsimi mai pure) se usucă până ce conținutul în acizi atinge 80–85 %, apoi i se înglobează un parfum și se presează în bucăți. Adesea se adaugă în săpunul de rufe, pentru ieftinire, colofoniu (conținând acid abietic) sau silicat de sodiu.

*c. Proprietățile săpunurilor și ale soluțiilor lor* au fost studiate deosebit de intens, din cauza marelui interes practic al problemei. S-a constatat că sărurile acizilor, cu molecule mai mari decât aprox. C<sub>6</sub> arată unele proprietăți prin care se deosebesc în mod caracteristic de sărurile acizilor cu molecule mai mici, de ex. acetatul de sodiu. Aceste proprietăți specifice, de săpunuri, sunt deosebit de marcate la sărurile acizilor C<sub>12</sub>–C<sub>18</sub>.

Astfel, soluțiile de săpun, chiar diluate, au o tensiune superficială mult mai mică decât apa curată (72 dyn/cm, la apa de 25°; 25–30 dyn/cm la sărurile de sodiu ale acizilor lauric, palmitic și oleic).

Vâscozitate soluțiilor diluate de săpun nu diferă mult de aceea a apei; ea crește însă foarte mult la soluțiile concentrate, care pot ajunge până la consistența de gel. Conductibilitatea electrică (echivalentă) a soluțiilor foarte diluate (sub  $n/1000$ ) de săpun arată o comportare normală, ea scăzând puțin și continuu, cu creșterea concentrației, la fel ca în cazul altor electroliți. Când concentrația trece de o anumită valoare (între  $n/1000$  și  $n/100$ , după natura acidului din săpun), conductibilitatea scade brusc. Această comportare (inclusiv măsurătorile de presiune osmotică) arată că, în soluții foarte diluate, săpunurile sunt dizolvate sub formă de ioni individuali,  $\text{RCOC}^-$  și  $\text{Na}^+$ ; când concentrația depășește un anumit prag, anionii se împreună însă în număr mare, formând particule coloidale de asociație sau *miceli* (J. W. McBain; G. S. Hartley, 1951).

În soluții concentrate de săpun, asociația aceasta merge atât de departe încât soluția capătă o structură fibroasă macroscopică („cristale lichide”), devenind anizotropică. Soluțiile de acest fel dau naștere la interferențe de raze X, ca și cristalele. S-a putut stabili astfel, de ex. în cazul oleatului și a lauratului de sodiu, că moleculele de acid sunt așezate paralel, la distanță de 4, 4 Å, formând straturi duble, cu planurile de metili față în față și planurile de carboxili îndreptate spre apă.

Mai multe asemenea straturi duble de anioni de săpun se asociază în modul indicat în fig. 74, lăsând între planurile de carboxili straturi relativ groase de apă, în care se acumulează majoritatea ionilor de sodiu. Catenele hidrocarbonate ale moleculelor de acid sunt unite între ele prin forțe van der Waals.

*d. Puterea de spălare.* Săpunurile se caracterizează prin aceea că moleculele lor, de formă alungită, posedă la una din margini o grupă polară, hidrofilă, în timp ce restul hidrocarbonat al moleculei este hidrofob. Datorită acestei structuri, moleculele de săpun, sau mai exact anionii lor, au tendința de a se acumula la suprafața despărțitoare a soluției față de mediul înconjurător, orientându-se cu grupa  $\text{COO}^-$  înspre apă. Această proprietate conferă săpunului puterea sa de curățire. Acumularea moleculelor de săpun pe interfața soluție-aer explică tensiunea superficială mică a soluțiilor de săpun și deci puterea de udare mare a acestor soluții. O jurubiță de fire de bumbac, aruncată pe suprafața unei ape curate, plutește mai multe ore, fiindcă nu se udă; pe suprafața unei soluții de săpun, ea se udă repede și se cufundă. Formarea și stabilitatea spumei se datoresc forțelor de atracție dintre moleculele de săpun, orientate perpendicular pe suprafața bășicii de săpun.

Dacă soluția de săpun vine în contact cu un lichid nemiscibil cu apa, de ex. cu o grăsime lichidă, un ulei mineral etc., moleculele de săpun se orientează perpendicular pe suprafața despărțitoare, cu carboxilul spre apă, și radicalul hidrocarbonat spre ulei (fig. 75). Prin aceasta se micșorează tensiunea superficială a uleiului care dobândește din cauza aceasta tendința de a-și mări suprafața; de aceea el se transformă (dacă este agitat) în picături mici ce se împrăștie în soluția de săpun; se formează o *emulsie*, iar săpunul joacă rolul unui *emulgator*.

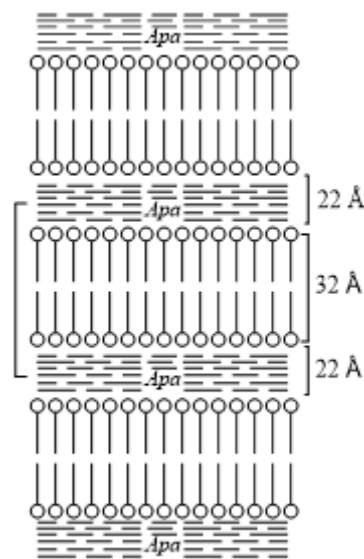


Fig. 74. Miceli de laurat de sodiu în soluție apoasă 15%

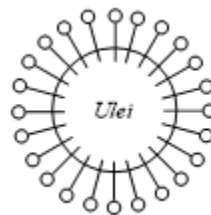


Fig. 75. Particulă dintr-o emulsie de ulei în apă stabilizată prin adsorbție de molecule de săpun cu grupele  $\text{COO}^-$  spre exterior

În mod similar aderă moleculele de săpun pe suprafața corpurilor solide. Dacă se agită funingine cu apă și se toarnă amestecul pe un filtru ud, apa trece clară. Dacă se agită funingine cu o soluție de săpun, ea formează o dispersie neagră care trece în majoritate prin filtru. Particulele de cărbune ce alcătuiesc funinginea sunt mai mici decât porii filtrului, dar ele aderă tare una de alta prin forțe van derWaals. Apa curată nu le poate despărți, fiindcă nu le udă. Moleculele de săpun fixându-se pe suprafața acestor particule, cu restul hidrocarbonat spre cărbune și grupele  $\text{COO}^-$  spre exterior, aceste grupe se înconjoară cu o atmosferă de molecule de apă, făcând posibilă solubilizarea particulei solide, chiar dacă aceasta este foarte mare. Printr-un proces asemănător, săpunul deplasează particulele de murdărie (grăsime, ulei, proteine, funingine, argilă, oxid de fer etc. ) care aderă pe fibrele textile sau pe piele și le emulsionează sau le dispersează, lăsând fibrele sau pielea curate, dar acoperite cu un strat de molecule de săpun orientate. Acest strat se îndepărtează în operația ulterioară de „limpezire”.

*Alte săpunuri.* Numai săpunurile metalelor alcaline și al amoniului sunt solubile în apă. Săpunul de potasiu, utilizat în industria textilă, este moale. Săpunurile de calciu, sodiu și aluminiu servesc la fabricarea de unsori consistente. Săpunul de aluminiu se utilizează la impermeabilizarea anumitor pânze. Săpunul de plumb, insolubil în apă și lipicios, servește la fabricarea de emplastre.

Săpunul de sodiu nu spumegă în apă „dură”, adică în apă conținând ioni de calciu și magneziu, fiindcă se formează săpunurile acestor metale, care sunt insolubile în apă. Pe acest fenomen se bazează o cunoscută metodă de determinare a durtății apei. Consumul de săpun este mai mare în apă dură, fiindcă săpunul nu își poate produce acțiunea de curățire decât după ce se precipită toți ionii de calciu și magneziu, sub formă de săpunuri insolubile.

**Detergenți și agenți de udare sintetici.** După cum s-a arătat mai sus, săpunurile își datoresc proprietățile lor specifice existenței, într-o moleculă de formă alungită, a unei grupe polare, hidrofile,  $\text{COO}^-$ , și a unui rest hidrocarbonat, nepolar, hidrofob. Multe alte substanțe, cu o grupă polară (alta decât grupa carboxil), fixată de o catenă hidrocarbonată de oarecare lungime, posedă proprietăți mai mult sau mai puțin asemănătoare cu ale săpunurilor.

Încă demult se întrebuințează, în industria textilă, ca agenți de udare, pentru prepararea fibrelor în vederea colorării și ca emulgatori, *acidul sulforicinoleic* („ulei de roșu turcesc”) și *acidul sulfooleic*, sub formă de săruri de sodiu. Acești compuși se obțin prin tratarea acidului ricinoleic, a acidului oleic sau a gliceridelor respective cu acid sulfuric. În această „sulfonare” se formează esteri ai acidului sulfuric (sulfați acizi), fie prin esterificarea grupei OH, din acidul ricinoleic, fie prin adiția acidului sulfuric, la dubla legătură a acidului oleic.

De câteva decenii se produc, în mari cantități, compuși sintetici folosiți în industria textilă și a pielăriei, precum și în gospodărie, ca agenți de curățire (detergenți), agenți de udare, emulgatori și dispersanți. Proprietățile acestor produși, care se pot cuprinde sub denumirea de „agenți cu activitate superficială”, variază puțin în funcție de structură. S-a observat că activitatea superficială nu apare decât în compușii cu catene hidrocarbonate mai lungi decât  $\text{C}_8$ . Compușii cu catene  $\text{C}_8$ — $\text{C}_{12}$ , precum și compușii cu grupa polară fixată la mijlocul unei catene lungi, cum este cazul la esterii acidului sulfosuccinic, formulat mai departe, sunt buni agenți de udare; cei cu o grupă polară marginală, într-o catenă  $\text{C}_{14}$ — $\text{C}_{18}$ , au proprietăți detergente mai dezvoltate. Din punctul de vedere al naturii grupelor polare se disting trei clase mai importante. Aici trebuie să ne limităm la o tratare tabelară.

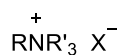
**I. Agenți anionici.** Grupa polară este  $\text{SO}_3^-$  (sau  $\text{SO}_3\text{Na}$ ). Spre deosebire de săpunuri, detergenții din această clasă pot fi utilizați în soluție acidă sau în apă dură (căci sulfonații de calciu și magneziu sunt solubili în apă). Se va observa principiul structural al produșilor de tipul 3, în care grupa carboxil a unui acid gras este blocată prin esterificare



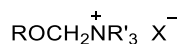
cu un acid hidroxi-sulfonic sau prin amidificare cu un acid amino-sulfonic.

1.	$\text{RO}-\text{SO}_3\text{Na}$	Sulfați acizi de alcooli superiori, ca săruri de sodiu.	<i>Exemple și denumiri tehnice:</i> sulfatul alcoolului octadecilic (p. 444), $\text{C}_{16}\text{H}_{37}\text{OSO}_3\text{Na}$ ; „Gardinol”, „Inferol”.
2a.	$\text{RSO}_3\text{Na}$	Acizi sulfonici alifatici superiori cu o catenă alifatică lungă în moleculă.	Acizi sulfonici superiori din petrol; „Mersolați” (p. 533).
2b.	$\text{R}_2\text{C}_{10}\text{H}_5\text{SO}_3\text{Na}$	Acizi sulfonici ai naftalinei dialchilate (diizopropil, di- sec-butil sau diamil).	„Nekali”.
2c.	$\text{RC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$	RCl (alcani $\text{C}_{10}-\text{C}_{12}$ , din petrol, clorurați) sau tetrapropenă (izododecenă, $\text{C}_{12}\text{H}_{24}$ ); condensare cu $\text{C}_6\text{H}_6$ sau alte ArH ( $\text{AlCl}_3$ ), apoi sulfonare.	„Alchil-aril sulfonați”.
2 d.	$\begin{array}{c} \text{ROOC}-\text{CH}_2 \\   \\ \text{ROOC}-\text{CHSO}_3\text{Na} \end{array}$	Esteri ( $\text{C}_8$ ) ai acidului sul- fosuccinic, obținut din ester maleic + $\text{NaHSO}_3$ .	„Aerosoli”, „Dismulgani”.
3a.	$\text{RCOOCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$	Esteri de acizi superiori cu acizi hidroxi-sulfonici.	Esterul acidului oleic cu acidul isetionic (v. p. 533) ( $\text{R} = \text{C}_{17}\text{H}_{33}$ ).
3b.	$\begin{array}{c} \text{RCON}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Acil-derivați (amide) ai acizilor superiori cu acizi amino-sulfonici.	Amida acidului oleic cu metil-aurină (acidul metilamino-etansulfonic: $\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ ).

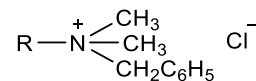
II. *Agenți cationici.* Toți produșii din clasa descrisă mai sus, inclusiv săpunurile, conțin o grupă polară anionică. Compușii din prezenta clasă conțin, legată de o catenă lungă, o grupă cuaternară de amoniu și se numesc, de aceea, și „săpunuri inverse” sau „agenți cation-activi”. Săpunurile inverse sunt dezinfectanți deosebit de eficace, căci flocculează proteinele (cu sarcină negativă) din bacterii.



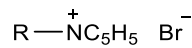
Săruri cuaternare de amoniu, în care R este un alchil liniar superior,  $\text{C}_{12}-\text{C}_{18}$ , iar R', alchili inferiori. Se obțin din  $\text{RX} + \text{NR}_3'$ . Drept  $\text{NR}_3$ , se pot utiliza amine terțiare ca trietilamina sau piridina,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ .



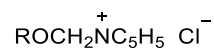
Drept RX pot servi și eteri clorurați superiori  $\text{ROCH}_2\text{Cl}$ , obținuți din  $\text{ROH} + \text{CH}_2\text{O} + \text{HCl}$ , conform paginii 675.



„Zephirol”



„Fixanol”



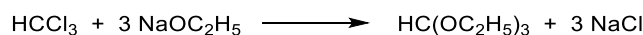
„Velan”, „Textin”, „Solan”

III. *Agenți neionici*. Compușii din clasa aceasta conțin o grupă polară neionică, compusă din mai mulți atomi de oxigen eterici și o grupă OH alcoolică marginală. Neavând sarcină electrică, acțiunea detergentă a acestor compuși este independentă de pH-ul soluției sau de prezența altor ioni.

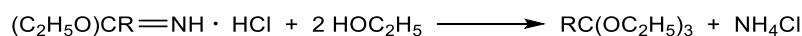
1. $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{—...}$ ... $\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Eteri ai unui alcool superior, de ex. alcool octadecilic, cu polietilenglicoli (v. p. 511).	$x \approx 10$ : detergenți.
2. $\text{ArO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{—...}$ ... $\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Ar este un fenil alchilat cu $\text{C}_8$ (izooctilfenol) sau $\text{C}_{12}$ .	$x \approx 20$ : emulgatori; „Emulfori“.
3. $\text{RCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{—..}$ ... $\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Esteri de acizi superiori (oleic).	$x \approx 30$ : dezemulsionanți pentru țigăi; „Dismulgan III”.

## 5. ORTOESTERI

Acizi ortocarbonici, cu formula  $\text{RC}(\text{OH})_3$ , nu se cunosc; se pot însă obține esterii lor, de ex. esterul acidului ortoformic, din compuși trihalogenați și alcoxizii metalelor alcaline:



O altă metodă de preparare constă în descompunerea imino-eterilor (v. p. 834), cu alcooli, în absența apei:

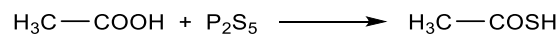


Ortoesterii sunt lichide incolor, distilabile. Prin hidroliză cu acizi minerali regenerează ușor acizii organici; față de hidroxizii alcalini sunt stabili, ca și acetali.

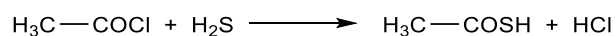
Despre întrebuințarea lor la prepararea acetalilor cetonei, s-a vorbit în alt loc (p. 674). Ortoformiatul de etil servește și în sinteze de aldehide (p. 664).

## 6. DERIVAȚI SULFURAȚI AI ACIZILOR

Acizii carbotiolici, cu formula  $\text{R—COSH}$  (v. și p. 787), se obțin prin distilarea acizilor cu pentasulfură de fosfor:



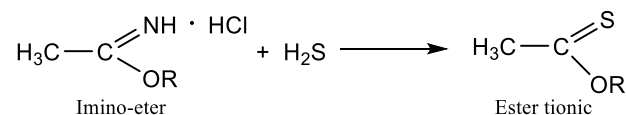
sau mai bine prin acțiunea unui exces de hidrogen sulfurat asupra unei cloruri acide, în prezența piridinei:



*Acidul tioacetic* (acidul metan-carbotiolic) este un lichid urât mirositor, cu p. f.  $93^\circ$  (mai scăzut decât al acidului acetic, din cauza incapacității grupei SH de a forma legături de hidrogen). Cu

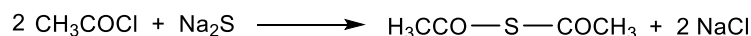
apa, acidul tioacetic se hidrolizează ușor, trecând în acid acetic și hidrogen sulfurat. Pe această proprietate se bazează întrebuințarea acidului tioacetic, în chimia analitică, în loc de hidrogen sulfurat.

Acizii carbotiolici sunt de un singur fel, dar se cunosc două serii izomere de esteri, care se prepară pe următoarele căi:



Acizii carbotiolici sunt agenți de acilare puternici; de asemenea, acești compuși se adăunează ușor la dubla legătură alchenică.

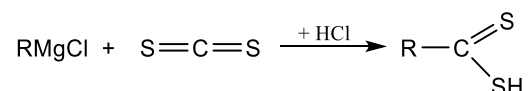
*Sulfurile de acil* se formează din cloruri acide și sulfură de sodiu:



iar *disulfurile de acil* din sărurile acizilor carbotiolici cu iod:



*Acizii carboditionici* se obțin prin reacția dintre compușii organo-magnezieni și sulfura de carbon, care se comportă asemănător cu bioxidul de carbon (p. 740):



Acizii carboditionici sunt acizi tari, sensibili față de oxigenul din aer. *Acidul ditioacetic (acidul metan-carboditionic)*,  $\text{CH}_3\text{CSSH}$ , este un ulei portocaliu, cu miros respingător, greu solubil în apă; p. f.  $37^\circ/15 \text{ mm}$ .

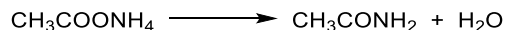
## 7. AMIDE

Prin acilarea amoniacului se pot obține amide primare, secundare și terțiare:



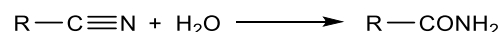
Importanță practică au numai amidele primare și amidele secundare ciclice (*imide*) ale unora dintre acizii dicarboxilici. Amidele primare se formează în reacția dintre cloruri acide (p. 788), anhidride (p. 790), cetene (p. 721) și esteri (p. 797) cu amoniac. Fiecare dintre aceste metode poate prezenta un avantaj în anumite cazuri particulare.

Amidele se pot obține și din acizi, prin încălzirea sărurilor de amoniu, la cca. 220°, cel mai bine introducând în același timp NH<sub>3</sub> gazos:



Dacă în toate aceste reacții se înlocuiește amoniacul cu amine primare sau secundare, se obțin amide *substituite la azot* (amine acilate, p. 562), R-CONHR și R-CONR<sub>2</sub>.

Se pot prepara amide și prin hidroliza parțială a nitrililor:



**Proprietăți.** *Formamida*, HCONH<sub>2</sub>, este un lichid incolor, cu p.t. 2, 5° și p. f. 210° cu descomp. (p. f. 141°/20 mm) (v. și p. 750). Amidele superioare sunt substanțe solide, frumos cristalizate: *acetamida*, CH<sub>3</sub>-CONH<sub>2</sub>, are p.t. 82°, *benzamida*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CONH<sub>2</sub>, p.t. 128°. Pe această tendință de a cristaliza se bazează întrebuințarea amidelor pentru caracterizarea acizilor lichizi.

Amidele acizilor inferiori sunt ușor solubile în apă. Amidele acizilor superiori se dizolvă numai în apă caldă, din care pot fi recristalizate; se dizolvă însă în dizolvanți organici.

*Dimetilformamida*, HCO-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, lichid incolor (p.t. -61°; p. f. 153°), miscibil cu apa, eterul etilic și benzenul. Se obține din formiat de metil și dimetilamină sau din dimetilamină și oxid de carbon, sub presiune, în prezența metoxidului de sodiu drept catalizator (v. și p. 750). Dimetilformamida este remarcabilă prin puterea sa de solvatare mare pentru compuși polari (constanta dielectrică ε = 37; dizolvent aprotic dipolar, v. p. 210). Servește ca dizolvent între altele la filarea fibrei de poliacrilonitril.

Caracteristică este bazicitatea redusă a amidelor. Soluțiile apoase sunt neutre față de turnesol; cu acizi minerali puternici, în absența apei, amidele formează săruri, de ex. clorhidrați, R-CONH<sub>2</sub> • HCl, care se hidrolizează însă îndată ce vin în contact cu apa, regenerând amida.

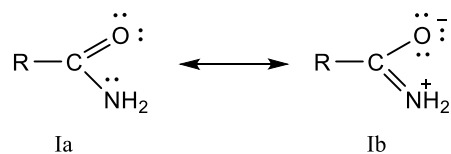
Amidele au, de asemenea, un caracter slab acid căci, prin tratare cu sodiu metalic, într-un mediu lipsit de apă cum este amoniacul lichid, se înlocuiește unul dintre atomii de hidrogen prin metal, obținându-se săruri, R-CONHNa. Aceste săruri se descompun imediat cu apa, regenerând amida.

*Legături de hidrogen la amide.* Punctele de fierbere anormal de ridicate ale amidelor se datoresc asociației moleculare prin legături de hidrogen între grupe NH și grupe CO ale unor molecule vecine. Dacă se substituie atomii de hidrogen prin grupe metil, legăturile de hidrogen se împuținează sau dispar și punctele de fierbere scad considerabil, deși greutatea moleculară crește:

	CH <sub>3</sub> -CONH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> -CONHCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> -CON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
p. f	233°	206°	166°

Legăturile N-H...O, în diferite amide, au lungimi de 2,70–2,90 Å. Legături de hidrogen de acest fel se stabilesc în număr mare între macromoleculele liniare, orientate paralel, ale fibrelor poliamidice sintetice (p. 831), contribuind considerabil la rezistența mecanică a acestor fibre. De asemenea, ele joacă un rol însemnat în determinarea configurației macromoleculelor proteinelor.

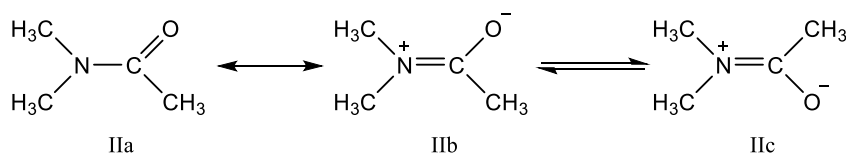
*Structura grupei amidice.* 1. *Conjugarea amidică.* Proprietățile fizice și chimice ale amidelor sunt puternic influențate de conjugarea  $p-\pi$  a grupei amidice:



Măsurători prin metoda razelor X au arătat că distanța C—N în amide N-substituite, RCO-NHR' (peptide), este de 1,32 Å (R. B. Corey, 1950); în molecule neconjugate, legătura C-N are o lungime de 1,47 Å (v. tabela, p. 86). Legătura aceasta are deci, în amide, un caracter pronunțat de dublă legătură (ca în Ib) (apreciat la 40 % printr-o metodă analoagă celei expuse la p. 87).

Alte proprietăți fizice sunt, de asemenea, influențate de conjugarea grupei amidice, de ex. frecvența grupei CO amidice din spectrul în infraroșu este mult scăzută în comparație cu frecvența grupei CO din cetone (v. tabela, p. 99).

2. *Conformația amidelor.* Caracterul parțial de dublă legătură al legăturii C—N din amide determină rotație restrânsă în jurul acestei legături. Prin măsurători cu raze X la mai multe amide în stare cristalizată s-a găsit că acestea adoptă conformație plană.



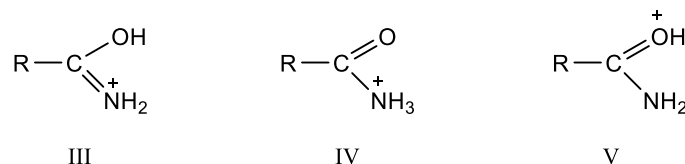
În stare lichidă, moleculele amidelor păstrează, în marea lor majoritate, conformația plană. Faptul acesta rezultă din studiul spectrelor de rezonanță magnetică nucleară (H. S. Gutowski, 1956). În spectrele dimetilformamidei și dimetilacetamidei (formulate mai sus) banda care corespunde grupelor metil legate de azot este scindată în două benzi distincte (un dublet). Cele două grupe metil nu sunt deci echivalente, una fiind *cis* față de oxigen, iar cealaltă *cis* față de CH<sub>3</sub>. Aceste diferențe de vecinătăți produc, în spectru, deplasări chimice diferite (v. p. 128). Dacă rotația în jurul legăturii C—N ar fi liberă, ar exista în spectru o singură bandă a grupelor metil legate de azot.

Prin ridicarea temperaturii, trecerea IIb  $\leftrightarrow$  IIc devenind tot mai frecventă, dubletul întâi se atenuează și este înlocuit apoi printr-o singură bandă mai lată. Din dependența față de temperatură a dispariției dubletului, se poate calcula bariera de energie a acestei treceri. Datele numerice, aflate pe această cale, au fost indicate la pagina 22.

3. *Reactivitatea amidelor.* Lipsa reacțiilor caracteristice ale grupei CO cetonice, la amide, se datorește conjugării (deplasării de electroni de la azot la CO).

Din aceeași cauză, amidele sunt baze foarte slabe ( $K_b$  = cca.  $10^{-14}$  la acetamidă, față de cca.  $10^{-5}$  la aminele primare alifactice). Din cauza implicării perechii de electroni neparticipanți de la azot în conjugarea electronilor  $\pi$  ai grupei CO vecine, ei nu mai sunt disponibili pentru a lega un proton.

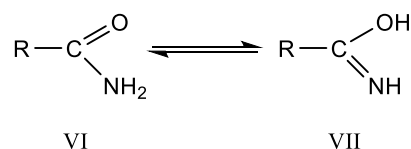
S-a pus demult întrebarea dacă, în sărurile amidelor, protonul este legat de oxigen (III) sau de azot (IV):



Singura metodă permițând atacarea unei asemenea probleme este aceea a rezonanței magnetice nucleare. Aceasta confirmă structura III. Dubletul din spectrul dimetilformamidei, datorit neechivalenței celor doi metili, se menține și în sărurile acestui compus, ceea ce dovedește că rotația în jurul legăturii C—N este inhibată (G. Fraenkel, 1958). Dacă substanța ar avea formula IV, rotația în jurul legăturii C—N ar fi liberă.

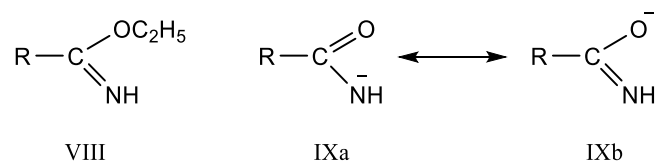
De altfel, un raționament elementar, bazat pe teoria conjugării, conduce de asemenea la structura III: la formarea unui cation IV, toate posibilitățile de conjugare ar fi suprimate; în structura III există încă posibilități de conjugare ( $\text{III} \leftrightarrow \text{V}$ ). Prin legarea unui proton, la O sau la N, perechea de electroni delocalizați prin conjugare trebuie readusă la unul din acești atomi. Aceasta necesită un consum de energie (energia de conjugare) ce trebuie acoperit de energia câștigată prin legarea protonului (din cauza aceasta, amidele sunt baze slabe). Experiența și teoria concordă în aceea că energia necesară pentru localizarea electronilor la oxigen este mai mică decât pentru localizarea la azot.

4. *Tautomeria amidelor.* S-a ridicat mai demult problema dacă amidele au formulă amidică (VI) sau iminolică (VII):



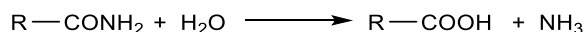
Existența unei asemenea tautomerii a amidelor nu este imposibilă din punct de vedere teoretic, totuși la nicio amidă nu a putut fi izolată o formă iminolică, iar toate proprietățile fizice ale amidelor pledează pentru structura amidică (VI). Se poate admite că echilibrul este complet deplasat spre stânga.

Prin tratarea sării de sodiu a unei amide (v. mai sus) cu iodură de etil se obține un imino-eter (VIII):

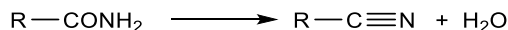


Ar fi greșit dacă s-ar trage de aici concluzia că amida are structura VII. Anionii amidelor sunt conjugați în modul indicat prin formulele IXa și b. Anionul poate reacționa, în principiu, la oricare din marginile sale (la fel ca ionii alilici, p. 486). De aceea, din reacția unui ion conjugat nu se poate trage nicio concluzie valabilă cu privire la structura compusului tautomer din care provine.

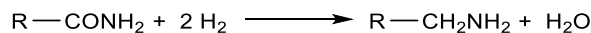
**Reacții.** 1. Prin hidroliză cu acizi sau cu baze, amidele se transformă în acizi carboxilici:



2. Prin tratare cu agenți de deshidratare puternici, cum sunt pentoxidul și pentaclorura de fosfor, se obțin nitrili:

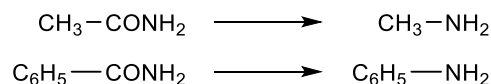


3. Hidrogenarea catalitică energetică (200 at; catalizator de cupru-crom-oxid) duce la amine primare, amestecate cu amine secundare:

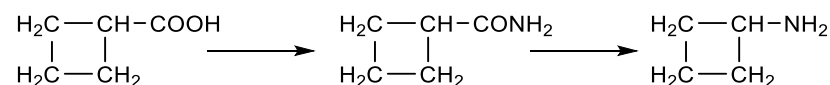


Amidele pot fi reduse, în soluție eterică, cu hidrură de litiu-aluminiu.

4. Degradarea amidelor (A. W. Hofmann, 1881). Hipocloritul și hipobromitul de sodiu, în soluție apoasă alcalină, produc o curioasă transformare a amidelor în amina primară, cu un atom de carbon mai puțin în moleculă. Din acetamidă se formează, cu randament bun, metilamina, din benzamidă, anilina:

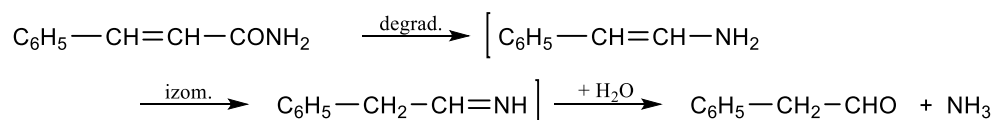


Rezultatul global preparativ al degradării Hofmann este înlocuirea grupei COOH prin NH<sub>2</sub>. Reacția aceasta servește pentru prepararea unor amine primare, greu accesibile pe altă cale. Ca exemplu vom menționa obținerea ciclobutilaminei din acidul ciclobutan-carboxilic (p. 231):

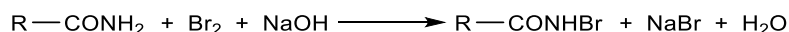


Despre transformarea ciclobutilaminei în ciclobutenă s-a vorbit în alt loc (p. 575).

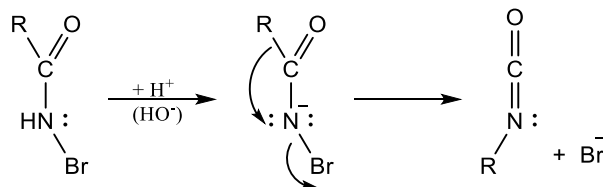
Prin aplicarea degradării Hofmann la amidele acizilor α, β- nesaturați care provin din amina inițială, prin izomerizare spontană la aldimină și hidroliza acesteia. Din amida acidului cinamic se formează fenilacetaldehida:



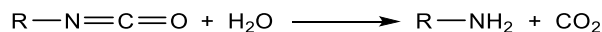
*Mecanismul degradării Hofmann* este cunoscut în toate amănuntele. Se formează mai întâi un derivat al amidei, halogenat la azot, care poate fi izolat (dacă se lucrează cu cantitatea calculată de hidroxid de sodiu, în loc de un exces al acestuia, ca în reacția normală):



Cu un exces de hidroxid alcalin, brom-amida dă o sare de sodiu ca și amida nehalogenată. Această sare nestabilă elimină ușor bromul sub formă de ion, suferind totodată o transpoziție intramoleculară, cu formarea unui ester al acidului izocianic (S. Hoogewerf și W. A. van Dorn 1887; J. Stieglitz, 1896):



Esterii acidului izocianic pot fi izolați, dacă se modifică puțin condițiile reacției (și anume se efectuează descompunerea brom-amidei cu carbonat de argint, în absența apei, în loc de hidroxid de sodiu apos). În condițiile normale ale reacției, esterii acidului izocianic se hidrolizează imediat, dând amina (despre proprietățile esterilor acidului izocianic, v. mai departe, p. 863):

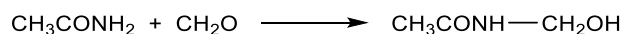


Migrarea radicalului organic de la carbon la azot este o deplasare 1,2, mult asemănătoare cu o transpoziție Wagner-Meerwein și cu transpoziția cetoximelor după Beckmann. S-a dovedit că această transpoziție este într-adevăr intramoleculară, adică radicalul R care migrează nu încetează niciun moment de a face parte din moleculă; efectuându-se degradarea Hofmann a amidei acidului hidratropic *optic activ*, în care grupa CONH<sub>2</sub> este legată de un atom de carbon asimetric, se obține feniletil-amina, cu activitate optică nemicșorată și cu configurație sterică neschimbată (E. S. Wallis, 1931; J. Kenyon, 1935):

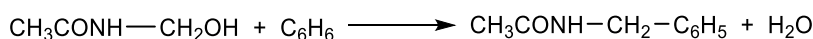


Dacă ar fi apărut intermediar un ion sau un radical liber C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>—CH(CH<sub>3</sub>), acesta s-ar fi racemizat; dacă reacția ar fi fost intermoleculară (și bimoleculară), s-ar fi produs o inversie a configurației (inversie "Walden; vol. II).

5. Amidele reacționează cu formaldehidă, în cataliză bazică, dând hidroxitil-amide (A. Einhorn, 1905):



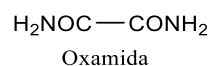
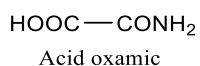
Acestea reacționează cu hidrocarburi aromatice, în prezența acidului sulfuric concentrat, dând benzilamine acilate (reacție de acilamino-metilare; Nenițescu și I. Dinulescu, 1953):



În cataliză acidă, amidele se condensează cu aldehydele după o schemă trimoleculară:

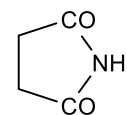


**Amidele și imidele acizilor dicarboxilici.** 1. Acizii dicarboxilici formează monoamide și diamide, de ex. în cazul acidului oxalic:

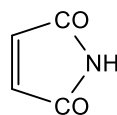


2. Acizii dicarboxilici cu carboxilii în pozițiile 1, 4 și 1, 5, care formează anhidride interne (v. p. 758), dau, cu mare ușurință, *imide ciclice*. Acestea se obțin la tratarea anhidridelor respective, cu

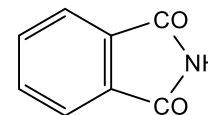
amoniac. Vom menționa ca exemple imidele acizilor succinic, maleic și ftalic:



Succinimida



Maleinimida



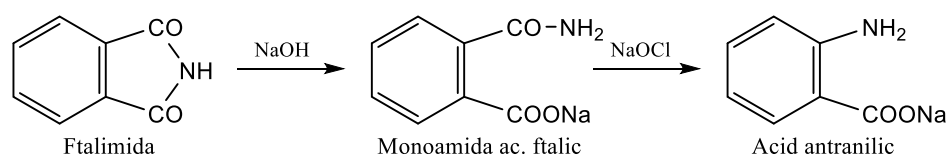
Ftalimida

Substanțele acestea au un caracter acid mai pronunțat decât amidele primare. Ftalimidă, de ex., formează o combinație potasică, prin tratare cu hidroxid de potasiu în soluție alcoolică. Despre întrebuințarea ftalimidei potasice la sinteza aminelor primare, v. pagina 554.

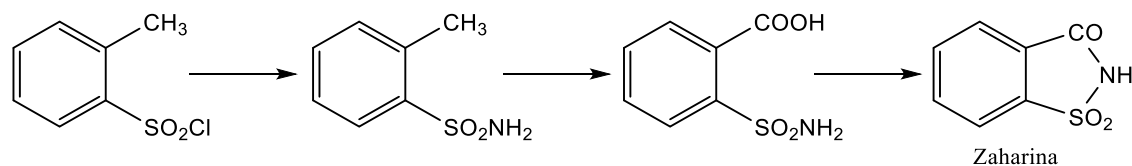


3. Imidele ciclice ale acizilor dicarboxilici formează, prin tratare cu clor sau brom în soluție de hidroxid de sodiu, N-clor- sau N-brom-derivați, mai stabili decât aceia obținuți din amidele primare. în specia N-bromsuccinimida (p.t. 178° cu desc.) este un prețios agent de bromurare (v. p. 260).

4. Hidroxizii alcalini, în soluție apoasă, hidrolizează imidele ciclice, desfăcând inelul și dând monoamidele acizilor dicarboxilici respectivi. Monoamida acidului ftalic, obținută în soluție din ftalimidă, pe această cale, se poate supune unei degradări Hofmann, care duce la acidul o-aminobenzoic sau *acidul antranilic*:

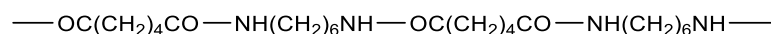


5. *Zaharina*, imida acidului o-sulfobenzoic, se prepară pornindu-se de la toluen care se transformă în o-toluensulfoclorură (p. 532) și aceasta în sulfamidă. Se oxidează apoi grupa metil cu permanganat și se obține sulfonamida acidului sulfobenzoic, care se anhidridează spontan:



Imida liberă este greu solubilă în apă; sarea de sodiu,  $C_7H_4O_3NSNa \cdot 3 H_2O$ , se dizolvă însă ușor. Soluția ei este de cca. 500 ori mai dulce decât zahărul. Zaharina servește pentru îndulcirea alimentelor bolnavilor de diabet. Ea nu este toxică și se regăsește în întregime, netransformată, în urină.

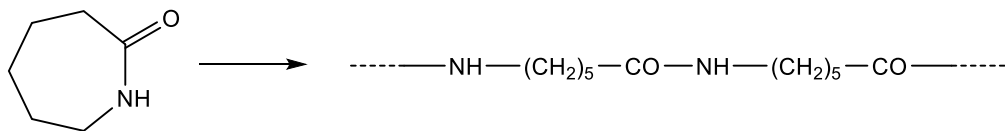
*Fibre poliamidice.* Fibre sintetice, frumoase și rezistente, numite *nylon 6,6* se obțin prin condensarea acidului adipic cu 1,6-hexandiamină,  $H_2N-(CH_2)_6-NH_2$  (fabricată prin hidrogenarea nitrilului adipic). Prin încălzirea celor două componente, la 220°, se formează macromolecule filiforme de tipul următor, cu greutatea moleculară cca. 15 000 (W. A. Carothers, 1932):



Masa topită se presează apoi prin orificii fine, iar firul rezultat se alungește mecanic la un multiplu al lungimii inițiale (etirare), realizându-se astfel o orientare paralelă (decelabilă cu raze X) a macromoleculelor filiforme în fibra obținută. Între grupele NH și CO ale macromoleculelor paralele se stabilesc legături de hidrogen (mult asemănătoare cu cele din fibrele de proteine naturale, cum este mătasea). Prin aceste legături transversale, fibrele de nylon dobândesc o rezistență deosebit de mare.

Fibra *relon* (nylon 6; *capron*; *perlon L*) se fabrică pornindu-se de la ciclohexanonă. Oxima acestei cetone se transformă într-o amidă ciclică, caprolactama, prin transpoziție Beckmann (v. p. 733). Prin încălzire, în prezență de cantități catalitice de promotori ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), legătura

amidică intramoleculară din caprolactamă devine intermoleculară:

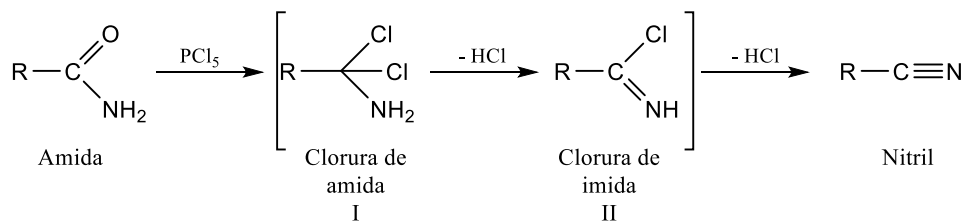


Promotorii sunt donori de protoni care dau naștere grupelor marginale ale macromoleculei filiforme. Cantitatea de promotor determină lungimea macromoleculei.

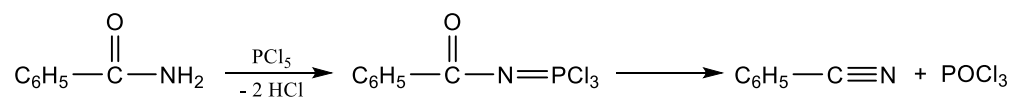
Filarea se face din topitură, la fel ca la fibra nylon 6, 6.

## 8. ALȚI DERIVAȚI FUNCȚIONALI AZOTAȚI AI CARBOXILULUI

**Cloruri de imidoil.** Prin acțiunea pentaclorurii de fosfor asupra amidelor se obțin nitrili. Mult timp s-a crezut că în această reacție apar ca intermediari derivații clorurați I și II ai amidei (denumiți în literatura mai veche cloruri de amide, respectiv cloruri de imide):

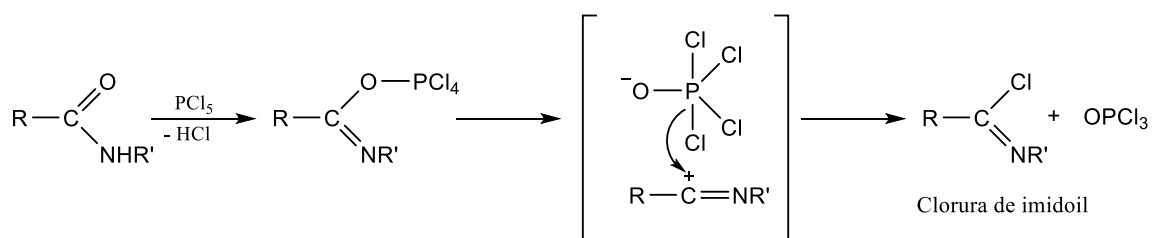


S-a dovedit însă (A. V. Kirsanov, 1952), că în cazul amidelor nesubstituie la azot, această reacție decurge printr-un intermediar cu legătură dublă  $\text{N}=\text{P}$ , izolabil în anumite cazuri. Din acesta, prin descompunere termică, se formează nitril:



La tratarea amidelor monosubstituie cu  $\text{PCl}_5$  se formează compuși clorurați cu caracter covalent (solide cu puncte de topire joase sau chiar lichide volatile solubile în solvenți nepolari) corespunzând unei formule de tipul II. Acești compuși derivă formal de la forma tautomeră a amidelor (formula VII, p. 828) prin înlocuirea grupei  $\text{OH}$  cu un atom  $\text{Cl}$ ; ei sunt corespondenții clorurilor acide și poartă de aceea denumirea de *cloruri de imidoil*.

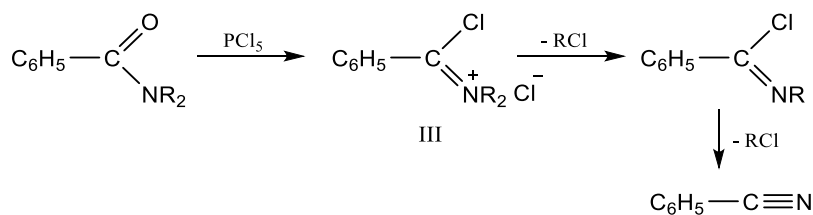
Formarea clorurilor de imidoil se explică probabil prin atacul fosforului la oxigen, urmat de ruperea legăturii C—O:



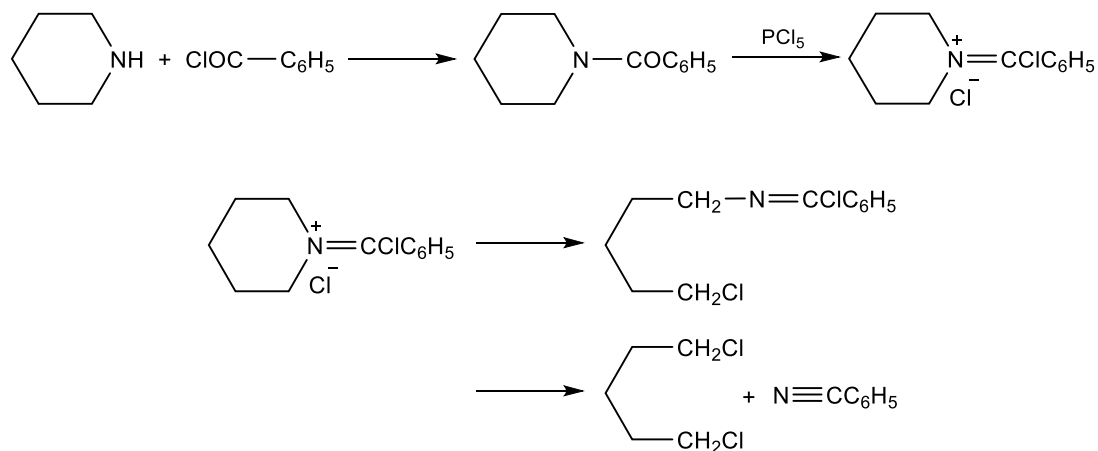
Cloruri de imidoil se formează de asemenea în transpoziția Beckmann a cetoximelor, când această reacție se efectuează cu  $\text{PCl}_5$  (p. 733).

Amidele disubstituite la azot dau la tratarea cu pentaclorură de fosfor combinații cu formulă brută corespunzând clorurilor de amide (I); s-a dovedit însă că acestea au caracter ionic și structura lor (III) corespunde unei sări cuaternare de imoniu derivând de la clorurile de imidoil. La încălzire

compuşii aceştia se dezalchilează, trecând în cloruri de imidoil și apoi în nitrili:

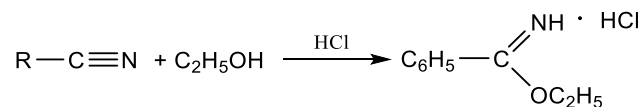


Reacția aceasta a fost aplicată la deschiderea inelului aminelor secundare ciclice, cum este de ex. piperidina, obținându-se simultan 1, 5-diclorpentan (J. von Braun, 1904):

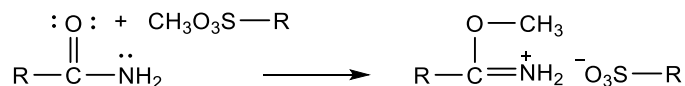


Halogenurile de imidoil și derivații lor reacționează ușor cu apa, regenerând amida.

**Imino-eteri.** Imino-eterii se obțin, sub formă de clorhidrați, introducând HCl uscat, într-o soluție eterică de nitril și etanol:



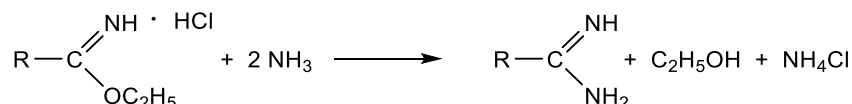
Imino-eterii pot fi considerați, după cum s-a mai spus (p. 828), ca derivați alchilați la oxigen ai unei forme tautomere a amidelor. O denumire mai corectă ar fi aceea de imido-esteri. Se obțin efectiv imino-eteri, sub formă de benzensulfonați, prin alchilarea amidelor cu esteri ai acidului benzensulfonic (p. 532). Această reacție nu implică însă existența formei tautomere a amidei în stare liberă, căci mecanismul este, probabil, următorul:



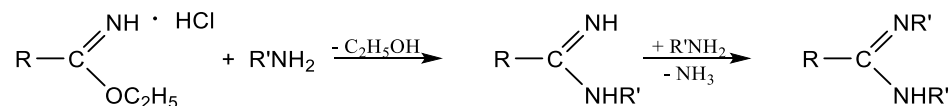
Imino-eterii liberi pot fi obținuți prin tratarea clorhidraților lor, suspendați în eter, cu carbonat de potasiu. *Acetimino-etil-eterul*,  $\text{CH}_3\text{C}(=\text{NH})-\text{OC}_2\text{H}_5$ , fierbe la  $94^\circ$ .

Cu apa, imino-eterii și clorhidrații lor se transformă imediat, prin hidroliză, în esteri; cu alcoolii dau ortoesteri, după cum s-a arătat înainte (p. 824).

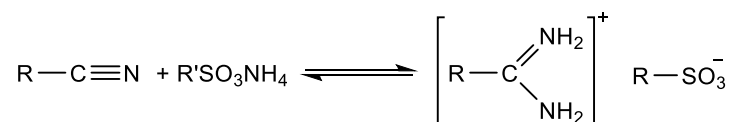
**Amidine.** Prin tratarea imino-eterilor cu amoniac se formează *amidine*:



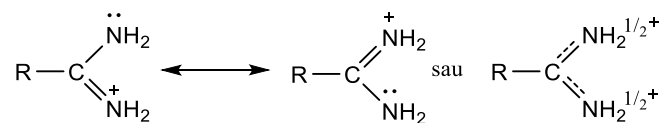
Cu amine primare se obțin amidine substituie; cu un exces de amină primară, la cald, se formează amidine disubstituie simetric:



Se mai pot obține amidine din nitrili, prin încălzire la  $180-300^\circ$ , cu clorură de amoniu sau mai bine cu sarea de amoniu sau de alchil-amoniu a unui acid sulfonic:



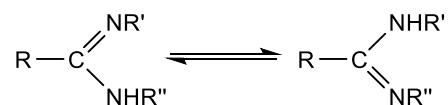
Amidinele sunt baze tari, monoacide, formând săruri cristalizate; clorhidrații au puncte de topire caracteristice. Cationul acestor săruri este cel mai bine reprezentat prin două structuri limită echivalente:



Bazicitatea mare a amidinelor este surprinzătoare, în comparație cu bazicitatea atât de redusă a amidelor (p. 826). Trebuie să remarcăm însă că, la amide, formarea sării suprimă conjugarea, localizând electronii  $\pi$  și electronii neparticipanți în poziții fixe; procesul acesta consumă energie. La amidine, dimpotrivă, prin formarea cationului, posibilitățile de conjugare se măresc considerabil; se degajă energia de conjugare. După cum se vede din formulele de mai sus, cele două structuri limită sunt echivalente; conjugarea din cationul amidinelor este o conjugare izovalentă (p. 79), comparabilă cu aceea din anionul de carboxilat (p. 747) (v. și „Guanidina”, p. 871).

Spectrul de rezonanță magnetică nucleară al amidinelor arată că rotația în jurul legăturilor C—N este restrânsă. Cei doi atomi H de la azot nu sunt echivalenți (apar în spectru sub forma unui dublet), unul din atomii H fiind mai aproape de R, iar celălalt de atomul N vecin (G. S. Hammond, 1962).

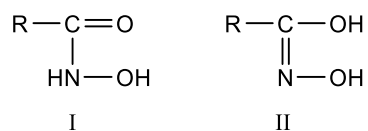
Amidinele monosubstituite sau disubstituite simetric prezintă tautomerie; se obține un singur produs când se încearcă sintezele celor doi izomeri posibili:



Amidinele libere se hidrolizează ușor cu apă caldă sau cu baze diluate dând amide. Clorhidrații și mai ales azotații sunt însă stabili; ultimii pot fi recrystalizați din acid azotic conc.

Amidinele au dobândit în timpul din urmă importanță practică în chimioterapie și ca intermediari pentru sinteze de compuși heterociclici (pirimidine; v. vol. II).

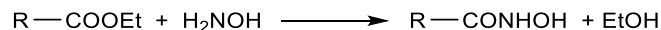
**Acizi hidroxamici și derivații lor funcționali.** Acizii hidroxamici sunt derivații N-acilați ai hidroxilaminei. La drept vorbind, numele de acizi hidroxamici se aplică numai compușilor corespunzând structurii I, iar compușii tautomeri cu structura II urmează să fie numiți acizi hidroximici:



Cum însă acizii de acest tip nu există decât într-o singură formă, ei sunt cuprinși sub denumirea generică de acizi hidroxamici. Înlocuind însă atomul de hidrogen legat de azot din I sau atomul de hidrogen al grupei hidroxil legată de carbon din II, cu grupe alchil sau aril, se pot

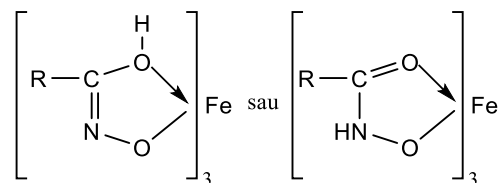
forma două serii izomere de derivați. Aceștia se vor numi, după caz, acizi hidroxicici sau acizi hidroxicici.

*Metode de preparare.* Acizii hidroxicici se obțin din anhidridele, esterii și amidele acizilor carboxilici cu hidroxicilamină:

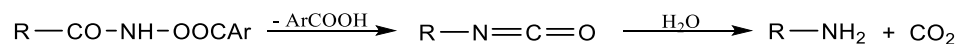


Prin acțiunea anhidridelor acizilor carboxilici asupra hidroxicilaminei se formează N, O-diacil-hidroxicilamine. Despre formarea acizilor hidroxicici din nitro-derivații primari s-a vorbit în alt loc (p. 543).

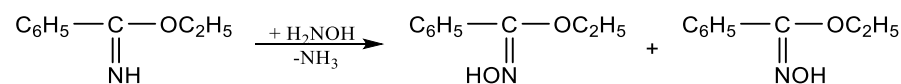
*Proprietăți.* Acizii hidroxicici sunt substanțe cristalizate, cu puncte de topire caracteristice, relativ ușor solubile în apă. Au caracter acid slab; acizii minerali îi hidrolizează la acizi carboxilici și hidroxicilamină. Cu ioni de Fe(III), acizii hidroxicici dau complecși, intens colorați roșu, cu structura probabilă (A. Hantzsch, 1902):



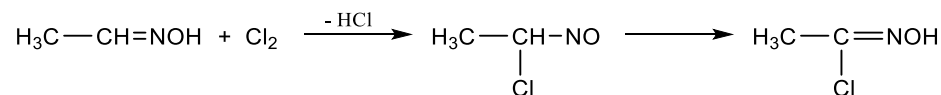
*Degradarea acizilor hidroxicici după Lossen (1875).* Acizii hidroxicici sau derivații lor acilați suferă transpoziție la încălzire sau la tratarea lor cu clorură de tionil sau cu alcalii. Se formează esterii ai acidului izocianic, care reacționează cu dizolvantul, dând de ex. amine primare dacă dizolvantul este apa:



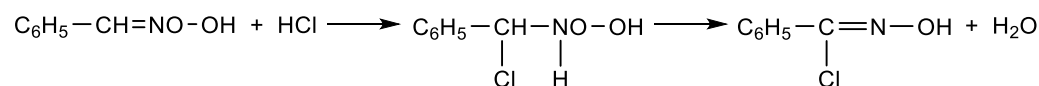
*Esterii acizilor hidroxicici* se obțin prin tratarea imino-eterilor cu hidroxicilamină. Acești esterii apar în două forme stereoizomere E-Z, la fel ca cetoximele (v. p. 732):



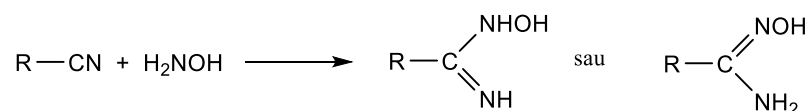
*Clorurile acizilor hidroxicici* iau naștere prin clorurarea aldoximelor (v. și p. 548):



sau prin acțiunea acidului clorhidric gazos uscat asupra soluției eterice a unui aci-nitro-derivat primar:



Amidoximele se obțin din clorurile acizilor hidroxicici și amoniac sau direct din nitrili și hidroxilamină:



Amidoximele sunt substanțe cristalizate, ce se hidrolizează ușor dând amida sau acidul.

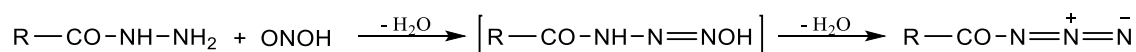
Formamidoxima,  $HC(=NOH)NH_2$ , izomeră cu ureea, p. t.  $114^\circ$ , se obține din acid cianhidric sau din cianură de potasiu și hidroxilamină.

**Hidrazidele și azidele acizilor carboxilici.** Hidrazidele acizilor se obțin prin reacții asemănătoare cu cele care servesc la formarea amidelor, de ex. prin acțiunea hidratului de hidrazină asupra esterilor:

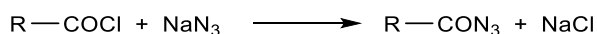


Hidrazidele sunt substanțe cristalizate ca și amidele, au însă un caracter bazic mai pronunțat decât acestea și proprietăți reducătoare.

Tratate cu acid azotos, hidrazidele se transformă în *azidele acizilor* (Th. Curtius):

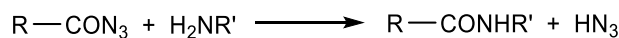


Azidele se obțin și prin tratarea clorurilor acide cu azidă de sodiu:

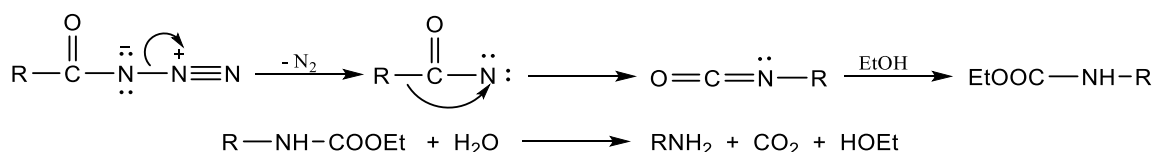


Azidele sunt uleiuri reactive (explozive), care se utilizează, de obicei, în lucrările sintetice, imediat după ce au fost obținute.

Acizii și bazele apoase diluate hidrolizează azidele, dând acidul carboxilic respectiv și acid azothidric (paralel se produce și degradare Curtius). Cu amoniac sau amine, azidele dau amide:

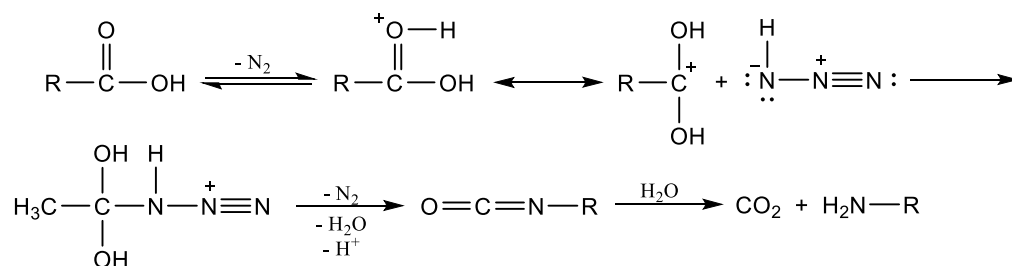


*Degradarea după Curtius a azidelor* (1894). Azidele acizilor carboxilici suferă ușor o transpoziție mult asemănătoare degradării Hofmann a amidelor și adesea preferată acestei reacții în lucrările preparative. Încălzite cu etanol, azidele elimină azot și dau *uretani* (esteri ai acidului carbamic; p. 849), din care, prin hidroliză acidă sau bazică, se obțin *amine primare*. Intermediar se formează un ester al acidului izocianic, care adăunează imediat alcool:



Migrarea radicalului R are loc intramolecular, la fel ca în cazul degradării amidelor (p. 830) și al transpoziției cetoximelor (p. 736).

*Degradarea acizilor carboxilici după K. F. Schmilt (1923).* Înrudită cu degradările amidelor după Hofmann și a azidelor după Curtius este degradarea directă a acizilor carboxilici după Schmidt. Soluția acidului în acid sulfuric se tratează cu acid azothidric (azidă de sodiu); la diluare cu apă și neutralizare se obține amina primară:



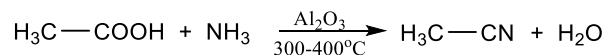
Reacția dă bune rezultate la acizii saturați inferiori, solubili în acid sulfuric concentrat și inerti față de acest acid.

## 9. NITRILI

Acești importanți derivați funcționali ai acizilor se obțin, după cum s-a arătat mai înainte, prin tratarea compușilor halogenați reactivi cu cianuri alcaline (p. 428) sau, în seria aromatică, prin reacția derivaților diazoici cu cianură cuproasă (reacția Sandmeyer, p. 601).

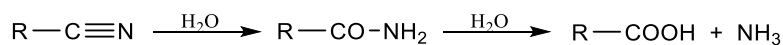
Nitrilii se pot prepara și din amide, prin deshidratare cu pentoxid sau cu pentaclorură de fosfor (p. 832) sau din aldoxime, prin eliminarea apei cu anhidridă acetică (p. 731).

Nitrilii acizilor inferiori se pot obține direct din acizi, cu randament mare, folosind o metodă de cataliză heterogenă:



Nitrilii acizilor inferiori sunt lichide incolore, distilabile, solubile în apă. Au un miros neplăcut și sunt slab toxici.

1. Prin hidroliză cu acizi sau cu baze, nitrilii trec în acizi. În condiții blânde, se pot izola și amidele intermediare:



Despre importanța acestei reacții ca metodă de preparare a acizilor s-a vorbit mai înainte (p. 740 și 754).

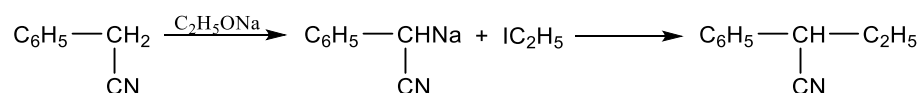


2. Legătura triplă  $C\equiv N$ , din nitrili, poate da naștere multor reacții de adiție, dintre care unele cu vaste aplicații sintetice. Vom aminti aici hidrogenarea nitrililor cu sodiu și alcool, cu  $LiAlH_4$  sau catalitic, care duce la amine primare (p. 555) și adiția compușilor organo-magnezieni, prin care se formează cetimine și apoi cetone (p. 664). Prin reducerea blândă a nitrililor aromatici cu clorură stanoasă, în eter uscat, se obțin aldehide aromatice.

Prin adiția alcoolilor, în prezența acidului clorhidric uscat, se formează imino-eteri (p. 834), iar cu hidroxilamină se obțin amidoxime (p. 837).

Grupa CN, fiind puternic atrăgătoare de electroni, activează grupele  $CH_2$  sau CH de care este legată. Efectul acesta este deosebit de pronunțat în compușii în care de același atom de carbon sunt legate două grupe CN, ca în *nitrilul acidului malonic*,  $CH_2(CN)_2$ , sau o grupă CN și o grupă fenil, ca în *fenilacetanilril*,  $C_6H_5CH_2CN$ .

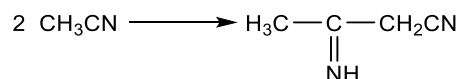
Din această cauză, fenilacetanilrilul poate servi drept componentă metilenică în condensări cu aldehide și cu cetone (p. 686). Sub acțiunea etoxidului de sodiu, fenilacetanilrilul dă o combinație sodată, întocmai ca esterul malonic (p. 762). Aceasta se condensează cu compuși halogenați reactivi:



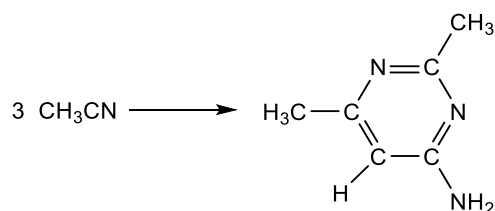
În modul acesta se pot sintetiza omologi ai acidului fenilacetic.

La nitrilul malonic tendința de condensare cu aldehide este încă și mai pronunțată.

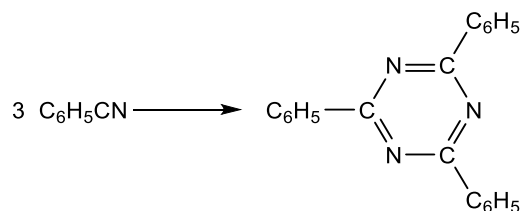
În prezența sodiului metalic sau a etoxidului de sodiu, nitrili alifatici se condensează între ei după un mecanism analog condensării esterilor (v. vol. II):



Cu aceiași catalizatori în condiții mai energice se formează trimeri, cu structură nesimetrică, numiți *cianalchine*:

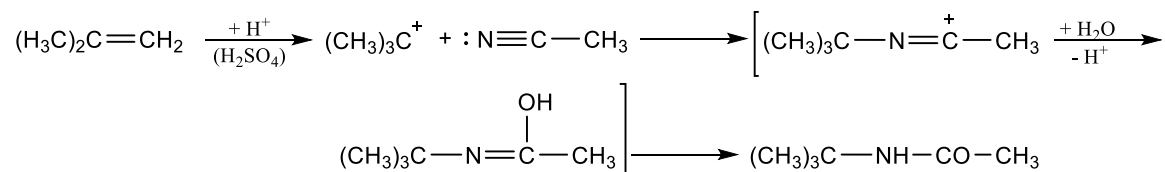


Benzonitrilul dă, în prezența acidului sulfuric concentrat, *trifeniltriazina sim.* (kiafenina; p. t. 232°):



4. *Amide din carbocationi și nitrili după Ritter* (1948). Alchenele și alcoolii secundari și terțiari, capabili de a forma carbocationi stabili în acid sulfuric concentrat, reacționează cu acidul cianhidric și cu alți nitrili dând amide. Drept

dizolvant pot servi acidul acetic și unii eteri:



**Reprezentanți mai importanți ai clasei.** *Acetonitrilul*,  $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{N}$ , lichid incolor, cu p. f.  $82^\circ$ , se prepară din acetamidă prin încălzire cu pentoxid de fosfor, la  $200^\circ$ , sau, mai ușor, din sulfat de metil și cianură de sodiu. Acetonitrilul este miscibil cu apa în orice proporție și este un bun dizolvant pentru multe săruri anorganice, fiindcă are o constantă dielectrică mare (38,8).

*Benzonitrilul*,  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{N}$ , lichid cu p. f.  $191^\circ$ , se prepară prin intermediul combinației diazoice (p. 601).

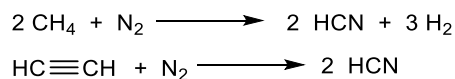
*Fenilacetonitrilul*, *cianura de benzil*,  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{CN}$ , lichid cu p. f.  $233^\circ$ , se prepară din clorură de benzil și cianură de potasiu sau de sodiu. Prin saponificare dă acidul fenilacetic,  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{COOH}$ ; prin hidrogenare trece în  $\beta$ -feniletilamină,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ .

Cei trei capi de serie: *nitrilul acidului formic* (acidul cianhidric), *nitrilul acidului oxalic* (cianul sau cianogenul) și *nitrilul acidului acrilic* (acrilo- nitrilul) se disting prin metode de preparare și reacții fără analogie cu ale celorlalți nitrili; de aceea vor fi tratați separat.

**Acidul cianhidric**,  $\text{HC}\equiv\text{N}$ , se găsește în stare liberă în unele plante și, combinat cu hidrați de carbon (glicozide), în numeroase altele. Acidul cianhidric, care apare în mici cantități în țuica de prune, provine dintr-o asemenea glicozidă, conținută în sămburii acestui fruct.

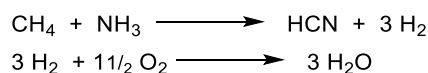
Acidul cianhidric a fost descoperit de Scheele, în 1782, și obținut întâia oară lichid și anhidru, de Gay-Lussac, în 1811.

*Metode de preparare.* 1. Acidul cianhidric se formează în mici cantități, prin sinteză totală, din cărbune, azot și hidrogen, la temperaturi mai înalte de  $1800^\circ$ , sau, mai bine, la trecerea unui amestec de metan sau acetilenă și azot prin arcu electric:



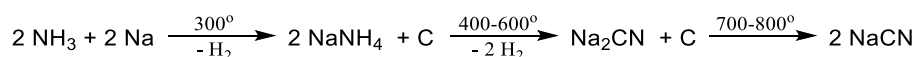
Din aceste reacții de formare se vede că acidul cianhidric este o combinație endotermă, stabilă la temperatură înaltă, comparabilă cu acetilenă cu care se aseamănă structural. Aceste reacții au loc în cursul fabricării acetilene din metan, prin procedeul arcului electric (p. 285), dacă se introduce, odată cu metanul, puțin azot. Se pot obține astfel cantități considerabile de acid cianhidric, ca produs secundar, pe lângă acetilenă.

2. Procedul industrial cel mai interesant constă în trecerea unui curent de metan, amoniac și aer peste un catalizator compus dintr-o sită subțire de aliaj platină-rodium, sau din platină depusă pe un suport inert. Simultan cu formarea acidului cianhidric (endotermă) are loc o ardere, datorită căreia catalizatorul se menține la temperatura de cca. 1000°, fără să fie necesară vreo altă încălzire (procedul Andrusov). Reacția poate fi formulată în două stadii:



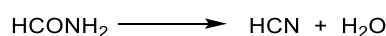
Acidul cianhidric din gazele de reacție este absorbit în apă și desorbit prin încălzire.

3. Cianură de sodiu, deosebit de pură, se obține industrial încălzind, într-o retortă, sodiu metallic și cărbune de lemn, într-un curent de amoniac uscat. Se formează, pe măsură ce se ridică temperatura, amidură de sodiu, cianamidă de sodiu și cianură de sodiu (procedul Castner):



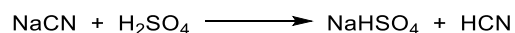
Cianura de sodiu topită, astfel obținută, se toarnă în forme.

4. Formamida (p. 826) deshidratată cu P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sau prin trecere în stare de vapori peste un catalizator (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sau ThO<sub>2</sub>) încălzit se transformă în acid cianhidric:

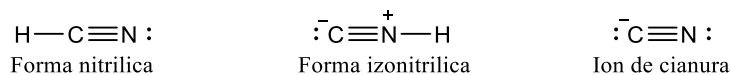


Diferite procedee mai vechi pentru obținerea acidului cianhidric, bazate pe piroliza unor compuși organici azotați, de origine animală sau vegetală, nu mai au decât un interes istoric.

5. Pe scară redusă se prepară acid cianhidric lichid, pur, prin deplasare din cianură de sodiu, cu un acid tare:



*Structură.* S-a pus mai demult problema dacă structura acidului cianhidric este cea nitrilică sau izonitrilică:

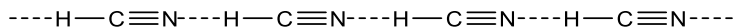


Metodele chimice nu permit o alegere între aceste două formule, fiindcă ele implică reacții ale ionului de cianură, din care nu se poate trage nicio concluzie asupra structurii acidului neionizat. Metodele fizice pledează în favoarea formei nitrilice. Spectrul Raman arată o frecvență intensă la 2094 cm<sup>-1</sup>, atribuită formei nitrilice și una mult mai slabă, la 2062 cm<sup>-1</sup>, atribuită formei izonitrilice. Din intensitățile celor două benzi s-a dedus că această formă din urmă este prezentă în proporție de 0,5 % față de cea dintâi.

Moleculele acidului cianhidric sunt liniare ca ale acetilenei, din cauza hibridizării *sp* a atomului de carbon (p. 71). Acidul cianhidric este însă un acid incomparabil mai tare decât acetilenă, din cauza efectului inductiv, atrăgător de electroni al atomului de azot, care pozitivează mult mai tare atomul de carbon vecin decât simplul efect de hibridizare din acetilenă (p. 88).

Distanțele interatomice, în acidul cianhidric, au fost determinate deosebit de exact din spectrul de microunde: distanța CN este de 1, 1562 Å, iar distanța CH este de 1, 0646 Å.

Cristalele de acid cianhidric sunt compuse, după cum s-a stabilit prin metoda razelor X, din șiruri lungi de molecule, așezate cap la coadă. Asemenea asociații de molecule, prin legături de hidrogen slabe, apar și în acidul cianhidric lichid:



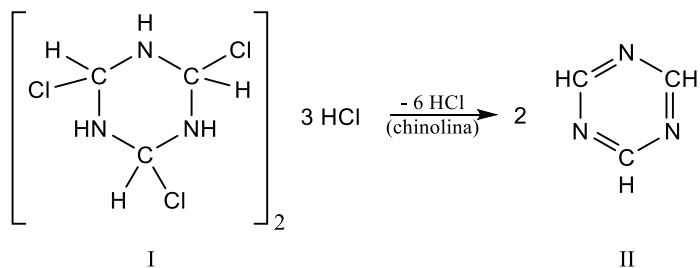
Aceasta explică constanta dielectrică enorm de mare a acidului cianhidric ( $\epsilon = 120$  la  $17^\circ$  și  $205$  la  $-13^\circ$ ) care nu este datorită deci unui moment electric prea mare al moleculelor (2,8 D). Cu toată constanta dielectrică mare, acidul cianhidric nu este un bun dizolvant pentru sărurile anorganice, ceea ce dovedește că moleculele sale nu au o putere de solvatare mare pentru ioni.

*Proprietăți.* Acidul cianhidric anhidru este un lichid incolor, mobil, cu p. f.  $25, 7^\circ$ , p. t.  $-14, 7^\circ$  și  $d_{10} 0, 702$ , miscibil cu apa și cu cei mai mulți dintre dizolvanții organici.

Acidul cianhidric este un acid foarte slab ( $K_a = 7, 2 \cdot 10^{-10}$ ); nu înroșește hârtia de turnesol. De aceea, soluțiile apoase ale cianurilor metalelor alcaline au reacție slab bazică și miros de acid cianhidric.

Urme de substanțe bazice (cianură de sodiu) transformă acidul cianhidric anhidru în polimeri amorfi, nedefiniți, de culoare închisă; în prezența urmelor de acizi (acid clorhidric, acid oxalic), acidul cianhidric se conservă însă indefinit. Soluțiile apoase se descompun la conservare dând formiat de amoniu și substanțe brune amorse. Încălzit cu acizi minerali, acidul cianhidric se hidrolizează; dând acid formic și sarea de amoniu a acidului mineral. Redus cu hidrogen în stare născândă, trece în metilamină.

Acidul cianhidric adăunează acid clorhidric uscat, polymerizându-se totodată și dă un compus cristalizat, cu formula I. Acesta pierde acid clorhidric (la tratare cu o bază: chinolina) dând 1, 3, 5-triazina (II) (Ch. Grundmann, 1954):



Triazina simetrică formează cristale cu p. t.  $86^\circ$ ; este foarte ușor solubilă în apă, iar în soluție suferă hidroliză rapidă trecând, după câteva minute, în formiat de amoniu. Despre un derivat al triazinei simetrice, acidul cianuric, v. p. 869.

Acidul cianhidric are un miros caracteristic de migdale amare care nu este perceput la fel de toți oamenii. Inspirat în concentrație mai mare, este un toxic puternic, și anume paralizează atât centrul (nervos) respirator cât și respirația fiecărei celule. La fel de toxic este acidul cianhidric și pentru insecte și ouăle lor. Pe această proprietate se bazează întrebuințarea lui ca insecticid gazos. Și sărurile acidului cianhidric sunt toxice.

**Săruri.** Singure *cianurile metalelor alcaline* și a *taliului(I)* au rețele ionice și sunt solubile în apă. Aceste cianuri ionice sunt descompuse ușor de acizi, chiar de acidul carbonic; pot fi însă topite fără descompunere (NaCN, p. t. 563, 7°; KCN 634, 5°).

*Cianura de amoniu*, posedând de asemenea rețea ionică, sublimă pe la 40°, cu disociere. Este extrem de toxică.

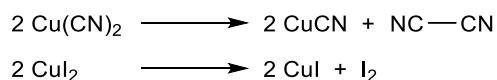
*Cianura de calciu* formează cu acidul cianhidric o sare dublă,  $\text{Ca}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{HCN}$ , stabilă până pe la 60°, și care degajă acid cianhidric în contact cu apa. Se utilizează în combaterea insectelor vătămătoare.

*Cianurile metalelor tranzitionale* sunt insolubile în apă, cu excepția *cianurii mercurice*,  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  solubilă, deși neionizată. Cercetarea cu raze X arată structura covalentă a cristalelor acestor cianuri. Astfel, cianura de argint este compusă din lanțuri infinite de forma  $-\text{Ag}-\text{C}-\text{N}-\text{Ag}-$ . Aceasta explică deosebirea ce se observă între reacțiile acestor cianuri și ale cianurilor ionizate (v. p. 873). Cianura cuproasă (v. obținerea mai departe) servește la prepararea nitrililor aromatici (p. 601).

Multe dintre cianurile insolubile ale metalelor grele se dizolvă într-un exces de cianură de metal alcalin, formând complecși. Vom menționa aici numai *ferocianura de potasiu*,  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , a cărei principală sursă este în masele de la purificarea gazului de luminat, și *fericianura de potasiu*,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , care se prepară prin oxidarea celei dintâi, cu clor. Aceste săruri sunt solubile și netoxice. Prin tratarea soluției lor cu acizi minerali se obțin acizii respectivi, în formă cristalizată. Acești acizi complecși se descompun, prin încălzire, degajând acid cianhidric.

Acidul cianhidric servește în mari cantități la fabricarea de mase plastice (p. 777 și 844) și ca insecticid. De asemenea, servește în numeroase sinteze organice (uneori sub formă de cianură), de ex. se adăunează la aldehide și cetone dând cianhidrine (p. 675), la epoxizi (p. 517), la duble legături alchenice activate (p. 727) etc. Cianura de sodiu se mai utilizează la extragerea aurului din minereuri și, între altele, în galvanoplastie și în fotografie.

**Cianul**, *cianogenul* (Gay-Lussac, 1815), se degajă, ca gaz, la amestecarea soluției sulfatului de cupru cu cianură de sodiu. Din reacție ar fi de așteptat să ia naștere cianura cuprică, dar aceasta se descompune, în momentul formării, în cianură cuproasă și cian, asemănându-se în aceasta cu iodură cuprică, nestabilă și ea:



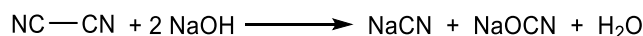
Cianurile altor metale bivalente sunt mai stabile; ele se descompun însă în mod asemănător, la temperatură mai înaltă, de ex. cianura de mercur,  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ , la 400°.

Înrudirea cianului cu acidul oxalic rezultă atât din formarea sa, prin deshidratarea oxamidei,  $\text{H}_2\text{NOC}-\text{CONH}_2$ , cât și din hidroliză sa, care duce la acid oxalic.

Cianul este un gaz, p. f.  $-21^\circ$ , cu miros puternic și este toxic. Arde cu o flacără roșie, tivită cu albastru; temperatura flăcării este foarte înaltă,  $4600^\circ\text{K}$ . Încălzit la cca.  $400^\circ$  se polimerizează dând *paracianul*, o substanță cu greutate moleculară necunoscută  $(\text{CN})_n$ . Acest polimer se formează, în parte, și la prepararea cianului prin distilarea cianurii de mercur. Cianul se dizolvă în apă, din

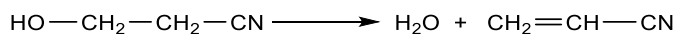
care se precipită după câțva timp, sub forma unui produs de polimerizare, amorf, brun.

Cianul reacționează cu hidroxidul de sodiu, dând naștere unui amestec de cianură și cianat de sodiu:

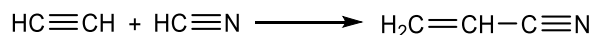


Reacția aceasta este analoagă cu a halogenilor, de ex. a clorului, care, după cum se știe, dă cu hidroxidul de sodiu clorura și hipocloritul de sodiu. Reacțiile cianurilor au, de asemenea, o mare asemănare cu ale halogenurilor, fapt de care se face uz în chimia analitică. O astfel de analogie cu halogenii se întâlnește și la acidul tiocianic (pseudohalogeni).

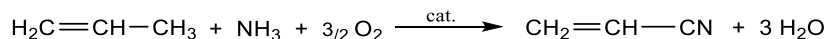
**Acrilonitrilul**, *cianura de vinil*,  $\text{CH}_2=\text{CH—CN}$ , un lichid cu p. f.  $78^\circ$ , solubil în apă, se prepară prin deshidratarea etilencianhidrinei (p. 517):



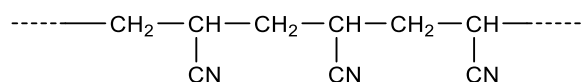
sau prin adăugarea acidului cianhidric la acetilenă, în prezența aceluiași catalizator care servește la formarea vinilacetilenei prin polimerizarea acetilenei (p. 289):



Un procedeu recent, cu mari perspective economice, pornește de la propenă, care se transformă direct în acrilonitril, prin reacție cu amoniacul, în prezența oxigenului, la  $480^\circ$ :

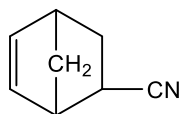


Prin polimerizarea acrilonitrilului se obține un polymer, cu greutatea moleculară 35000—50000, ce servește la fabricarea de fibre sintetice (*melana*, *orlon*):

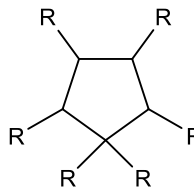


Copolimerul acrilonitrilului cu butadienă este un cauciuc sintetic de mare valoare (*perbunan* sau *Buna N*).

Dubla legătură a acrilonitrilului este excepțional de reactivă. Cu ciclopentadiena, acrilonitrilul reacționează după schema sintezelor dien (p. 298), dând un compus biciclic (I); în prezența unui catalizator (hidroxidul de trimetil-benzil-amoniu) reacția aceasta nu mai are loc, dar se înlocuiesc toți cei șase atomi de hidrogen ai ciclopentadienei cu resturi de cianetil (II, în care R este  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ ):

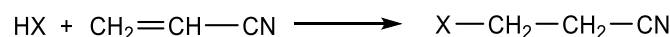


I



II

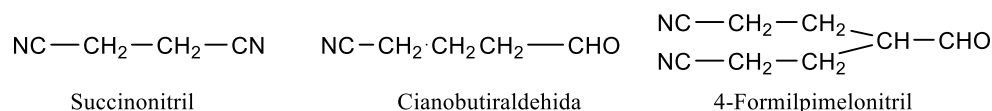
La dubla legătură a acrilonitrilului se adăunează, deosebit de ușor, reactanți nucleofili (v. p. 727), după schema generală:



în care HX poate fi:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{RR}'\text{NH}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{ROH}$ , compuși cu metilen activ etc. Următorii compuși se obțin prin asemenea reacții de „cianoetilare”, cu: apă, hidrogen sulfurat și amoniac lichid:



Prin adăunarea acidului cianhidric și a acetaldehidei la acrilonitril, se obțin:



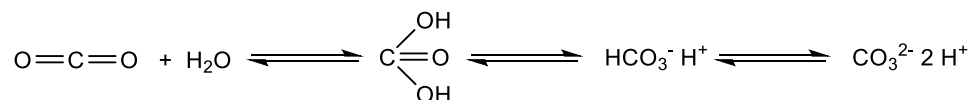
Datorită acestei mari reactivități, acrilonitrilul are numeroase aplicații sintetice.

#### IV. DERIVAȚII ACIDULUI CARBONIC

Capitolul acesta tratează despre compuși cu grupe funcționale tetravalente. Prin natura lucrurilor, compușii din această clasă conțin un atom de carbon central, de care sunt legați doi, trei sau patru atomi ai altor elemente (diferite de carbon și hidrogen). Compușii aceștia pot fi considerați ca derivați funcționali ai acidului carbonic. Această concepție stă la baza clasificării ce urmează.<sup>1</sup>

Acidul ortocarbonic,  $\text{C}(\text{OH})_4$ , nu există. Prin aceasta, carbonul se deosebește de siliciu care nu formează decât un acid liber (cu un singur atom Si), acidul silicic,  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , nestabil. Tendința atomului de carbon de a forma duble legături (mai stabile din cauza conjugării carboxilice, v. p. 747) are drept urmare, în cazul acesta, formarea acidului carbonic,  $\text{CO}(\text{OH})_2$ , și a bioxidului de carbon,  $\text{CO}_2$ , ultimul fiind compusul cel mai stabil din această serie.

Acidul carbonic nu poate fi izolat în stare pură; el există însă în soluția apoasă a bioxidului de carbon, în echilibru cu acest oxid și în parte cu ionii săi:

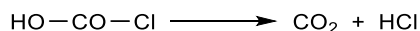


Echilibrul este mult deplasat spre stânga. Cea mai mare parte din bioxidul de carbon este dizolvat fizic; acidul carbonic este conținut în soluție numai în concentrație mică.

<sup>1</sup> Prin derogare de la acest principiu de clasificare, compușii cu patru grupe funcționale monovalente legate de același atom de carbon, de tipul  $\text{CCl}_4$  și  $\text{C}(\text{NO}_2)_4$  etc., care formal s-ar fi convenit să fie înglobați în capitolul de față, au fost tratați împreună cu compușii analogi cu funcțiune monovalentă, cu care se aseamănă mult prin comportarea lor.

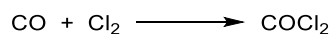
Sărurile acidului carbonic aparțin domeniului chimiei anorganice. Ne vom ocupa, în cele ce urmează, numai de derivații funcționali covalenți ai acestui acid.

Fiind un acid bibazic, ar fi de așteptat ca acidul carbonic să formeze o monoclorură și o diclorură, un monoester și un diester etc. Derivații mono- funcționali sunt însă nestabili, și cei mai mulți necunoscuți în stare liberă, fiindcă se descompun în modul următor, formulat pentru monoclorura ipotetică:

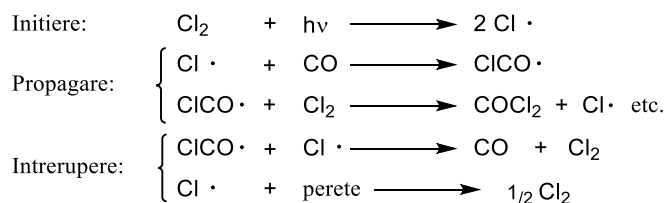


## 1. HALOGENURI ȘI ESTERI AI ACIDULUI CARBONIC

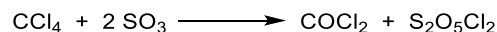
**Clorura de carbonil (fosgenul)**,  $\text{COCl}_2$ , se formează prin reacția clorului cu oxidul de carbon, la lumina soarelui:



Prin analiza cinetică și măsurarea randamentului cuantic, s-a stabilit că această reacție decurge prin lanțuri, după schema următoare (v. și p. 421):



Fosgenul se poate obține, în laborator, din tetraclorură de carbon și acid sulfuric fumans:

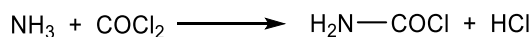


Combinarea clorului cu oxidul de carbon poate avea loc și la întuneric, însă la temperatură înaltă, cca.  $125^\circ$ , în condițiile unei catalize heterogene. Catalizatorul întrebuințat în industrie este cărbunele activ.

Fosgenul este un gaz ușor lichefiabil (p. t.  $-128^\circ$ ; p. f.  $+7,6^\circ$ ;  $d_4^{15}$  1,42). Are reacțiile unei cloruri acide; cu apa se hidrolizează formând bioxid de carbon și acid clorhidric. Se dizolvă ușor în benzen și în toluen.

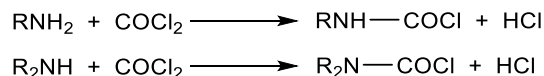
Reacțiile fosgenului cu alcoolii vor fi descrise mai departe.

Fosgenul reacționează cu amoniacul și cu aminele primare sau secundare, în diferite moduri, după condițiile de lucru. Cu amoniacul, la  $500^\circ$  (nu la  $400^\circ$ ) se formează *clorura de carbamil* (așa-numita „clorură de uree“):

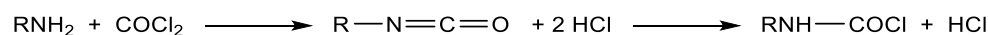




Cu aminele primare și secundare, reacția decurge în mod similar, la 275°. Se obțin derivați substituți la azot ai clorurii acidului carbamic:

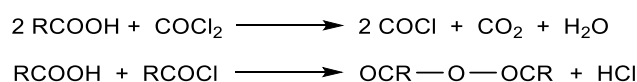


În cazul aminelor primare se formează intermediar (la 275°) *izocianați*, care adăunează însă HCl la răcire (v. și p. 863):



Aminele aromatice reacționează cu fosgenul mult mai ușor decât cele alifatic.

Fosgenul reacționează cu acizii carboxilici, dând cloruri acide sau anhidride:

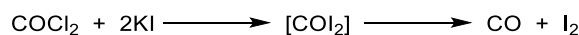


Fosgenul reacționează normal în sinteza cetonei după Friedel-Crafts (p. 667). În industrie fosgenul este utilizat la fabricarea de coloranți și de izocianați.

Fosgenul este unul dintre toxicele cele mai de temut, cu atât mai mult cu cât mirosul său relativ slab, de fân umed, nu constituie un semnal de alarmă eficace. Fosgenul are o acțiune locală asupra mucoasei plămânului pe care o corodează și o face permeabilă pentru serul sanguin. Ca urmare, plămânul se umple cu lichid, se produce un edem pulmonar. Acțiunea aceasta a fosgenului (și a altor toxice gazoase „sufocante”, cum sunt clorul, cloropicrina,  $\text{Cl}_3\text{CNO}_2$  etc.) este *aditivă*, adică efectul produs asupra organismului de o concentrație mare, respirată un timp scurt, este același ca efectul produs de o concentrație mică, respirată un timp lung. Prin aceasta fosgenul se deosebește de *toxicele resorbitive*, cum sunt acidul cianhidric și oxidul de carbon. Față de acestea, organismul are o oarecare putere de detoxifiere, așa că ele pot fi suportate, în concentrații mici, un timp îndelungat; produc însă, în concentrații mari, un efect fulgerător.

*Fluorura de carbonil*,  $\text{COF}_2$ , a fost obținută din fosgen și fluorură de antimoniu. Este un gaz, cu p. f.  $-83^\circ$ , care se hidrolizează ușor cu apa.

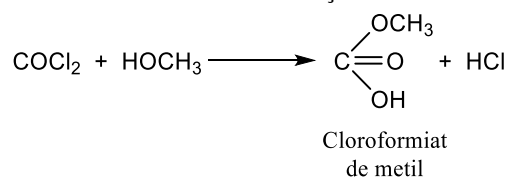
*Bromura de carbonil*,  $\text{COBr}_2$ , este un lichid care fierbe la  $65^\circ$  cu descompunere, asemănându-se în reacțiile sale cu fosgenul. Este interesant că *iodura de carbonil* nu poate exista: la tratarea fosgenului cu o soluție de iodură de potasiu se pune în libertate iod, fără îndoială în urma formării intermediare a iodurii de carbonil:



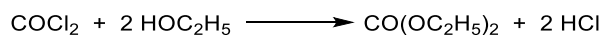
**Esterii acidului carbonic.** Esterii acizi de tipul  $\text{CO(OR)(OH)}$ , ce se formează probabil prin acțiunea bioxidului de carbon asupra alcoolilor, nu se pot izola, asemănându-se în aceasta cu acidul carbonic însuși. Săruri ale monoesterilor, cum este  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O—CO—OK}$ , se obțin cristalizate, din  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OK}$  și  $\text{CO}_2$ ; apa le descompune în  $\text{KHCO}_3$  și  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

Metoda cea mai practică pentru obținerea esterilor acidului carbonic pornește de la fosgen.

Prin tratarea fosgenului cu un mol de alcool se obține o clorură-ester a acidului carbonic:

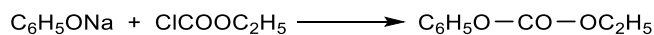


Cu un exces de alcool se formează esterii neutri, *carbonații de alchil*:



La fel reacționează și fenolii, respectiv fenoxizii de sodiu.

*Cloroformiatul de metil* (p. f. 71°) și *cloroformiatul de etil* (p. f. 93°) sunt lichide cu miros neplăcut, ce dau reacții normale de cloruri acide, de ex.:



*Carbonatul de metil*,  $\text{CO}(\text{OCH}_3)_2$  (p. f. 91°), și *carbonatul de etil*,  $\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  (p. f. 126°), sunt lichide cu miros plăcut și comportare de esteri; *carbonatul de fenil*,  $\text{CO}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$ , formează cristale cu p. t. 80°.

*Ortocarbonatul de etil* se obține din cloropicrină (p. 545) și etoxid de sodiu:

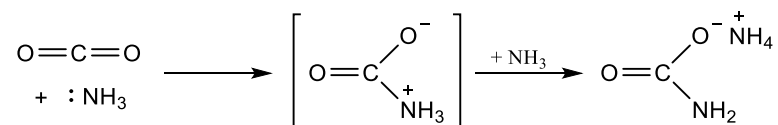


(Lucrându-se la fel cu  $\text{CCl}_4$ , se obține ortoformiat de etil,  $\text{HC}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ .) Ortocarbonatul de etil reacționează cu aldehidele și cetonele dând acetali, respectiv cetali (v. p. 674) și cu compușii organo-magnezieni,  $\text{RMgX}$ , dând ortoesteri,  $\text{RC}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  (compară cu p. 664).

## 2. AMIDELE ȘI HIDRAZIDELE ACIDULUI CARBONIC

Ca și în cazul altor acizi bibazici, teoria structurii prevede existența unei monoamide a acidului carbonic, *acidul carbamic*,  $\text{H}_2\text{N}-\text{COOH}$ , și a unei diamide, *carbamida* sau *ureea*,  $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$ . Acidul carbamic nu este cunoscut în stare liberă, din cauza tendinței sale mari de a se descompune în  $\text{CO}_2$  și  $\text{NH}_3$ ; se cunosc însă săruri și derivați funcționali ai săi.

**Carbamați.** *Carbamatul de amoniu* se formează prin combinarea directă a bioxidului de carbon cu amoniac sau prin introducerea celor două gaze într-un dizolvant inert, cum este alcoolul sau petrolul:

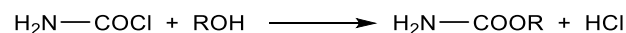


La 69–70°, la presiunea obișnuită, carbamatul de amoniu este disociat în cele două gaze componente, care se recombina înă la răcire. Prin încălzirea carbamatului de amoniu în vas închis se formează uree (v. mai jos).

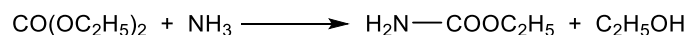
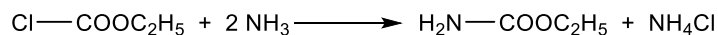
Carbonatul de amoniu industrial conține de obicei cantități mai mari sau mai mici de carbamat de amoniu. Acesta din urmă dă o sare de calciu solubilă, deosebindu-se astfel de

carbonat. Prin încălzirea blândă a soluției apoase de carbamat de amoniu, la 60°, se formează carbonat de amoniu, prin hidroliză. Prin acidularea soluțiilor de carbamat se degajă CO<sub>2</sub>.

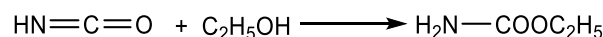
**Uretani.** *Esterii acidului carbamic*, numiți *uretani*, se prepară din clorură de carbamil și alcooli:



din cloroformiați sau carbonați de alchil și amoniac:



precum și din acid cianic, prin adădire de alcooli:



În această reacție din urmă se formează și esteri ai acidului alofanic (v. p. 862).

Uretanii sunt compuși stabili, cristalizați, volatili, puțin solubili în apă, solubili în alcool și eter.

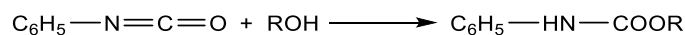
*Carbamatul de metil*, H<sub>2</sub>N-COOCH<sub>3</sub>, are p. t. 54° și p. f. 177°; *carbamatul de etil*, *uretanul*, H<sub>2</sub>N-COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, p. t. 50°, p. f. 184°. Bazicitatea grupei NH<sub>2</sub>, în uretani, este complet inhibată din cauza conjugării cu grupa carbonil vecină. Ca și alte amide, uretanii tratați, în soluție eterică, cu sodiu metalic, dau compuși sodați la azot. Uretanii au o putere inhibantă slabă asupra creșterii embrionilor vegetali și a tumorilor maligne la animale.

*N-Alchil-uretanii* se obțin prin reacții analoage celor de mai sus, în care amoniacul este înlocuit prin amine primare sau secundare:



*N-Metiluretanul* astfel obținut (lichid; p. f. 170°) servea înainte la prepararea diazometanului (p. 612).

Izocianații de alchil sau de aril reacționează ușor cu alcoolii, dând *N*-alchil- sau *N*-aril-uretani:



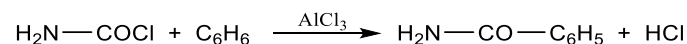
Acești compuși sunt substanțe solide, cristalizate, cu puncte de topire caracteristice. De aceea, izocianații de fenil și de α-naftil servesc ca reactivi specifici pentru alcoolii.

Despre apariția uretanilor în degradarea azidelor după Curtius, v. p. 837.

*Clorurile acidului carbamic* și ale derivaților săi substituiți la azot, ale căror preparări au fost arătate mai sus (p. 846), sunt substanțe solide, cristalizate. *Clorura de carbamil* sau „clorura de uree”, H<sub>2</sub>N-COCl, p. t. 50°, p. f. 61–62°, disociază la temperatura de fierbere, dând acid cianic, care în parte se polimerizează în ciamelidă. Aceleași transformări se produc la conservare. *Clorura de N-metilcarbamil*, CH<sub>3</sub>NH-COCl, p. t. 90°, p. f. 94°, fierbe în aparență fără descompunere, dar disociază în realitate în izocianat de metil, CH<sub>3</sub>N=C=O și HCl, care se recombina la răcire. La fel se comportă *clorura de N-fenilcarbamil*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH-COCl, p. t. 58–59°.

Mai stabile sunt clorurile de carbamil disubstituite la azot, obținute din amine secundare și fosgen, ca de ex. *clorura de dimetilcarbamil*, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N-COCl, lichid cu p. f. 167°.

Aceste cloruri de carbamil reacționează cu hidrocarburile aromatice, în prezența clorurii de aluminiu, dând amide de acizi aromatici:

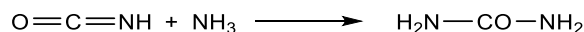


**Ureea**, *carbamida*, *diamida acidului carbonic*,  $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$  (descoperită în 1773 de Rouelle, sintetizată întâi de Wohler, 1828) este un produs normal de dezasimilație al substanțelor azotate din organism. Omul adult elimină zilnic, în urină, 25–30 g de uree. Pentru izolarea ureei se concentrează urina prin fierbere și se adaugă acid azotic conc., care precipită azotat de uree greu solubil.

Sinteza istorică a ureei a fost realizată prin încălzirea cianatului de amoniu, în soluție apoasă, la 100°:



Cercetarea ulterioară a acestei reacții a arătat că, în soluție apoasă, se stabilește un echilibru între cianatul de amoniu și uree. Fie că se pornește de la una, fie de la cealaltă dintre aceste combinații, soluția conține, după câțva timp de fierbere, 4–5% cianat de amoniu, iar restul uree. S-a dovedit, pe de altă parte, că izomerizarea cianatului de amoniu, în uree, se produce cam de 30 de ori mai repede într-un mediu în care nu este ionizat, ca alcoolul, decât în apă. De aici rezultă că formarea ureei, din cianatul de amoniu, nu este o reacție între ionii  $\text{OCN}^-$  și  $\text{NH}_4^+$ , ci între acidul cianic neionizat și amoniac, comparabilă cu adăția nucleofilă a amoniacului la esterii acidului izocianic (p. 864):



Reacția se poate efectua concentrând soluția apoasă ce conține cantități echivalente de cianat de potasiu și sulfat de amoniu. Cristalizează întâi sulfatul de potasiu; filtratul se evaporă apoi la sec, iar ureea se extrage cu alcool cald.

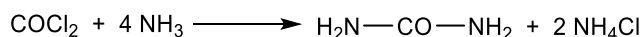
Cianatul de amoniu solid este nestabil; el se transformă în uree după câteva zile de la preparare.

Industrial se fabrică ureea, în mari cantități, prin încălzirea bioxidului de carbon cu amoniac, la 130°, sub presiune de cca. 50 at, în autoclave de oțel special, rezistent la coroziune. Carbamatul de amoniu, care ia naștere întâi, pierde în aceste condiții o moleculă de apă:

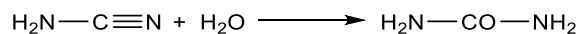


Se mai formează uree pe următoarele căi:

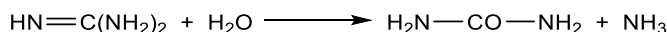
din fosgen și amoniac:



prin adăția apei la cianamidă, o reacție catalizată de cantități mici de acid (procedeu industrial părăsit):



și prin hidroliză parțială a guanidinei:



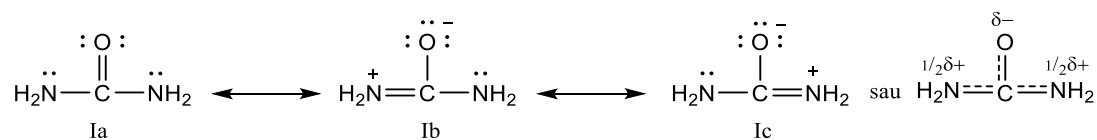
**Proprietăți.** Ureea formează cristale incolore, cu p. t. 132,7°. Este ușor solubilă în apă, mai greu în alcool și insolubilă în eter și în hidrocarburi.

Ureea este, ca toate amidele, o bază extrem de slabă; ea formează săruri numai cu un echivalent de acid. Azotatul și oxalatul de uree sunt mai greu solubili și servesc la izolarea ei.

**Structură.** Măsurători exacte de distanțe interatomice prin metoda razelor X, la ureea cristalizată, au arătat că distanța CO este de 1,262 Å, iar cele două distanțe CN, egale între ele, de 1,335 Å. În moleculele fără conjugare distanțele C—O și C=O sunt 1,43 Å și 1,21 Å, iar distanțele C—N și C=N sunt 1,47 Å și 1,27 Å (v. tabela, p. 86). După

cum se vede, distanța CO din uree este mai lungă decât în cetone, iar distanța CN este considerabil mai scurtă decât în amine și în alte molecule neconjugate. Măsurătorile mai arată că molecula este plană și simetrică, iar unghiurile nu sunt prea depărtate de  $120^\circ$  (unghiul NCO este de  $121^\circ$ , iar unghiul NCN este de  $118^\circ$ ) (J. Donohue, 1952). Prin metoda razelor X nu se pot localiza atomii de hidrogen, dar aceasta s-a putut face prin metoda rezonanței magnetice nucleare și prin metoda difracției neutronilor. S-a găsit că atomii de hidrogen sunt coplanari cu ceilalți atomi din moleculă.

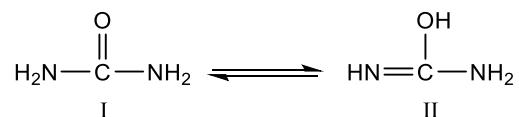
Rezultă, din aceste măsurători, o conjugare de același tip ca în amidele acizilor carboxilici, dar mai puternică, între electronii  $\pi$  ai dublei legături C=O și electronii neparticipanți ai atomilor de azot. Repartiția electronilor se reprezintă prin următoarele structuri limită:



Electronii sunt în mare măsură distribuiți conform structurilor cu sarcini despărțite Ib și Ic, după cum reiese din momentul electric mare al ureei ( $\mu = 4,56 \text{ D}$ ).

Bazicitatea redusă a grupelor  $\text{NH}_2$  și lipsa de reactivitate a grupei CO, față de reacții nucleofili, confirmă conjugarea descrisă mai sus.

S-a luat în considerație, în trecut, o tautomerie între două forme: ureea (I) și izoureea (II):

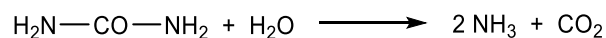


Nu există nicio indicație experimentală despre existența unei forme tautomere II, în soluție sau în stare solidă (se cunosc însă derivați O-alchilați ai ureei, care derivă de la forma II; v. p. 854). Dacă există un echilibru  $\text{I} \leftrightarrow \text{II}$ , el este aproape complet deplasat spre stânga.

Este dovedit că în cationul sărurilor ureei cu acizii tari, protonul este legat de oxigen, la fel ca în celelalte amide (R. Mecke, 1961).

**Reacții.** 1. Prin încălzire peste punctul de topire, ureea se descompune dând *acid cianic* (p. 862). Dacă încălzirea nu este prea puternică, acidul cianic format reacționează cu ureea, dând *biuret* (v. p. 855).

2. Ureea este hidrolizată de acizi și de baze, sau chiar de apa singură peste  $100^\circ$ :



Hidroliza ureei poate fi efectuată de o enzimă, *ureeaza*, un proces care are loc și în cursul fermentației amoniacale a urinei prin microorganisme. Reacția aceasta servește pentru dozarea ureei din sânge; se hidrolizează ureea cu ureează din fasole soia și se titrează amoniacul format sau (sub formă de micrometodă) se dozează amoniacul colorimetric cu reactiv Nessler.

3. Ureea reacționează cu hipoclorit sau hipobromit, în condițiile reacției de degradare Hofmann a amidelor, și dă azot, bioxid de carbon și apă. Reacția aceasta, deși nu tocmai cantitativă, se utilizează adesea pentru dozarea ureei în laboratoare de chimie biologică. În cursul acestei reacții se formează ca intermediar, după cum se vede ușor din formule, hidrazină. Aceasta poate fi ușor pusă în evidență prin adăugare de benzaldehidă, cu care dă azina (P. Șestakov, 1903).

4. Cu acidul azotos și cu oxizii de azot, ureea reacționează normal, trecând în azot, bioxid de

carbon și apă. Pe această reacție se bazează întrebuințarea ureei pentru îndepărtarea oxizilor de azot din acidul azotic concentrat.

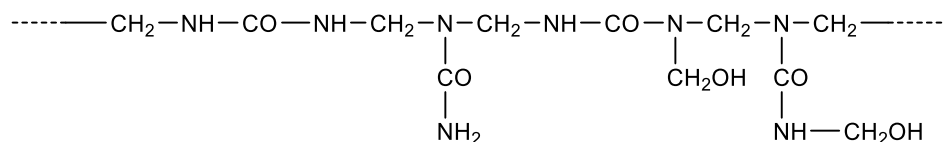
Prin dizolvarea azotatului de uree în acid sulfuric conc. răcit se formează *nitroureea*,  $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}-\text{NO}_2$ , formulată probabil mai corect ca:  $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{N}=\text{NO}-\text{OH}$ , fiindcă substanța aceasta este un acid tare, ale cărui săruri reacționează neutru. Nitroureea formează cristale, cu p.t.  $159^\circ$  (desc.). Soluția apoasă se descompune la ușoară încălzire. În soluție de acetonă, nitroureea se descompune în acid cianic (care se polimerizează dând ciamelidă) și în *nitramidă*,  $\text{H}_2\text{N}-\text{NO}_2$  (care se descompune în  $\text{N}_2\text{O}$  și  $\text{H}_2\text{O}$ ). Datorită acestei reacții de descompunere, nitroureea este folosită ca o sursă de acid cianic, de ex. În reacții cu amine (v. p. 853). Redusă, cei mal bine electrolitic, nitroureea trece în semicarbazidă.

5. Ureea formează cu două molecule de xanthidrol un produs de condensare insolubil, ce servește la determinarea sa cantitativă (v. vol. II).

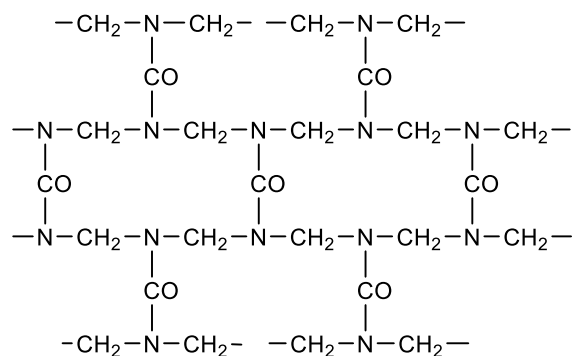
6. Ureea se condensează cu formaldehidă, în soluție apoasă, neutră sau slab bazică, dând metilolureea și dimetilolureea:



În soluție bazică sau acidă se obține o rășină macromoleculară, cu formula probabilă schematizată:



Produsul acesta reprezintă primul stadiu la fabricarea *rășinilor de uree* (*rășini carbamidice*) de mare însemnătate tehnică. Rășinile de uree se întăresc la încălzire, ireversibil, ca bachelita (p. 690). Produsul macromolecular filiform, formulat mai sus, este analog cu resolul de la fabricarea bachelitei și are, ca și acest produs, proprietăți termoplastice. După ce, în prealabil, a fost amestecat cu materiale de umplutură, cum sunt fibre de celuloză, și cu coloranți, produsul acesta este presat în forme încălzite, unde are loc o condensare între macromolecule, prin participarea grupelor  $\text{CH}_2\text{OH}$  pe care le mai conțin. Rășina finală este compusă din macromolecule tridimensionale și este insolubilă și infuzibilă, ca resita:



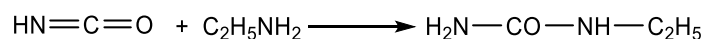
Rășinile de uree se utilizează ca mase de presare și ca materiale laminate, întocmai ca bachelita, față de care au avantajul unei culori mai deschise. Prin condensarea ureei cu un exces de formaldehidă se obține un foarte bun clei pentru lemn (clei Kaurit).

*Aducți cu uree.* Ureea are proprietatea remarcabilă de a forma cu diferiți compuși alifatici, cum sunt *n*-alcanii superiori și unii dintre acizii din grăsimi, produși de adiție cristalizați (M. F. Bengen, 1940). Moleculele de uree sunt unite între ele în cristalul normal (sistemul tetragonal) prin legături de hidrogen (ceea ce explică punctul de topire înalt al acestei substanțe). Rețeaua ureei în aduct este astfel deformată, încât are o simetrie hexagonală, cu moleculele de

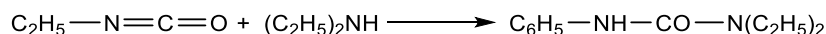
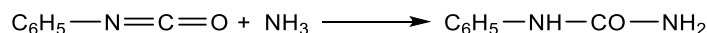
uree (unite între ele tot prin legături de hidrogen) situate de-a lungul muchiilor unor prisme hexagonale într-un totu asemănătoare unui fagure de albine. Spațiul din centrul acestor prisme are formă de canale de lungime infinită, care permit exact incorporarea moleculelor de *n*-alcani sau a altor molecule cu formă alungită. Moleculele acestea străine sunt atrase de pereții canalului numai prin forțe van der Waals. Aducții nu sunt deci compuși chimici în adevăratul sens al cuvântului, căci ei nu există decât în stare solidă. Se înțelege astfel pentru ce nu formează aducți decât *n*-alcanii cu molecule mai lungi decât  $C_7$  și pentru ce o catenă laterală  $CH_3$ , la mijlocul catenei *n*-alcanului, împiedică formarea aductului, în timp ce o asemenea catenă laterală sau un inel ciclohexanic, la marginea catenei lungi, nu inhibă formarea sa.

Aducții cu uree se utilizează pentru a separa hidrocarburi, alcooli, acizi etc. cu catene normale, de compuși similari cu catene neliniare sau ciclice. Așa de ex., acizii saturați din grăsimi și acidul oleic formează aducți, în timp ce acizii linolic și linolenic nu formează.

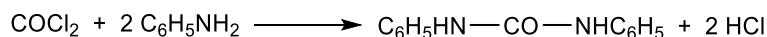
**Derivați N-alchilați și N-arilați ai ureei.** 1. Sinteza lui Wohler a ureei poate fi extinsă la obținerea derivaților N-substituiți ai ureei, condensându-se amine primare sau secundare cu acid cianic:



Acidul cianic se introduce de obicei în reacție sub formă de cianat de potasiu și aminele sub formă de clorhidrat; se poate, de asemenea, utiliza nitro-uree. Izocianații de alchil și de aril reacționează în mod asemănător:

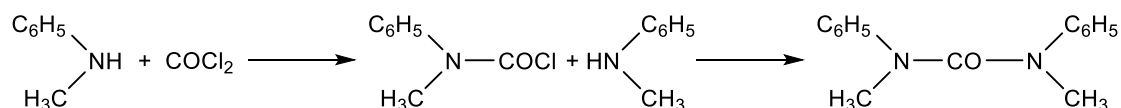


2. Introducând un curent de fosgen într-o soluție de anilină în apă, se precipită *N, N'*-difenilureea simetrică, insolubilă (p.t. 239°):

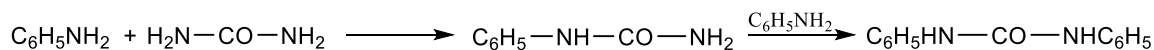
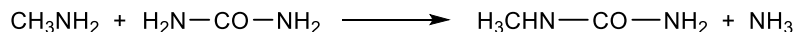


Reacția servește la recunoașterea fosgenului.

3. Clorurile de carbamil reacționează cu amoniac și cu amine primare sau secundare, dând uree substituite:



4. Ureea reacționează ușor cu amine primare, la încălzirea soluțiilor apoase sau acetice:



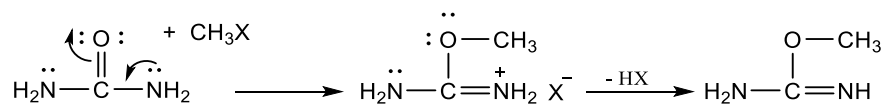
N-Alchil-ureele sunt substanțe cristaline, cu puncte de topire mai scăzute decât ureea. Mono-alchil-ureele se descompun la încălzire, dând amine primare și polimeri ai acidului cianic. Derivații substituiți la ambii atomi de azot pot fi distilați fără descompunere.

Compușii alchilați ai ureei sunt baze (monoacide) mai tari decât ureea. Compușii monoalchilați dau ușor, cu acid azotos, nitrozo-derivați, care servesc la prepararea diazo-alcanilor.

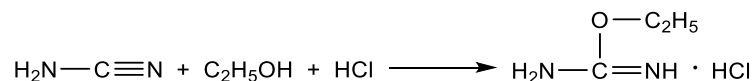
*N-Metilureea*,  $CH_3NH-CO-NH_2$ , p. t. 102°; *N-Etilureea*,  $C_2H_5NH-CO-NH_2$ , p. t. 92°; *N,N'*-Dietilureea,  $(C_2H_5-NH)_2CO$ , p. t. 112°, p. f. 263°; *N,N'*-Dietilureea,  $(C_2H_5)_2N-CO-NH_2$ , p. t. 75°. *N,N'*-Dimetil-*N,N'*-difenilureea,  $(C_6H_5(CH_3)N)_2CO$ , p. t. 121°, p. f. 350°, servește ca stabilizator, pentru pulberea fără fum, sub numele de centralită.

**Derivați O-alchilați ai ureei.** De la uree derivă două serii de compuși alchilați izomeri. Ureea prezintă deci

fenomenul tautomeriei. O-Alchil-ureele (alchil-izoureele) simple se obțin prin alchilarea directă a ureei, cu iodură sau sulfat de alchil:

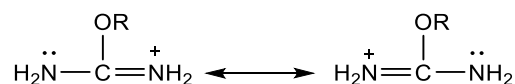


sau prin adădirea alcoolilor la cianamidă, sub influența acidului clorhidric uscat:



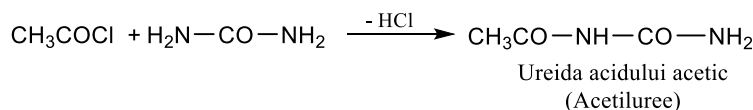
O-Alchil-ureele reacționează cu acid clorhidric concentrat, dând uree și clorura de alchil respectivă.

Din sărurile de O-alchil-uree se pot pune în libertate bazele libere respective. Acestea sunt baze mult mai tari decât N-alchil-ureele izomere, care sunt numai puțin mai baze decât ureea nesubstituită. În bazele libere de O-alchil-uree, conjugarea ureei este suprimată, iar electronii neparticipanți sunt localizați la grupa NH și deci în întregime disponibili pentru a fixa un proton, în cationul care ia naștere astfel devine posibilă o conjugare izovalentă:

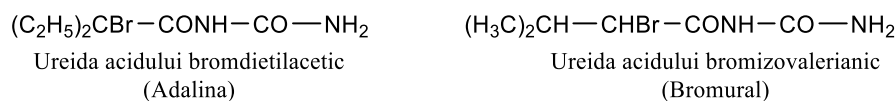


Această conjugare este analoagă celeia din amidine (p. 835) și stabilizează cationul format. De aceea O-alchil-ureele sunt baze tari.

**Ureide.** Derivații N-acilați ai ureei, cu caracter de amide, numiți *ureide*, se obțin prin acțiunea clorurilor acide sau a anhidridelor asupra ureei:

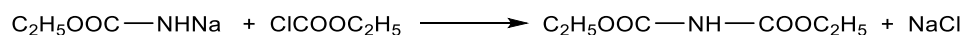


*Formilureea*,  $\text{HCONH}-\text{CO}-\text{NH}_2$ , p.t.  $168^\circ$ . *Acetilureea*,  $\text{CH}_3\text{CONH}-\text{CO}-\text{NH}_2$ , ace mățăsoase cu p. t.  $218^\circ$ , se descompune la încălzire, în acetamidă și acid cianuric. *N, N'-Diacetilureea*,  $\text{CH}_3\text{CONH}-\text{CO}-\text{NHCOCH}_3$ , cu p.t.  $153^\circ$ , sublimă fără descompunere; se obține din acetamidă și fosgen. Aplicații practice au ureidele unor acizi bromurați, cum sunt:



Ambele sunt medicamente cu acțiune hipnotică. Deosebit de importante sunt ureidele ciclice ale acizilor dicarboxilici (v. vol. II).

**Derivați al acidul imido-dicarboxilic.** Acidul cu formula  $\text{HN}(\text{COOH})_2$ , nu există în stare liberă, după cum nu există nici acidul carbamic. Esterii săi au fost însă obținuți prin diferite metode, de ex. din combinația sodată a uretanului (p. 849) și un cloroformiat (p. 848):



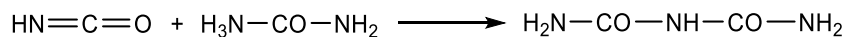
*Imido-dicarboxilatul de etil*,  $\text{HN}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ , p. t.  $50^\circ$ , p. f.  $215-220^\circ$ , este remarcabil prin stabilitatea sării sale de sodiu,  $\text{NaN}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ .

*Acidul alofanic*,  $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}-\text{COOH}$ , monoamida acidului imido-dicarboxilic, este și el necunoscut în stare

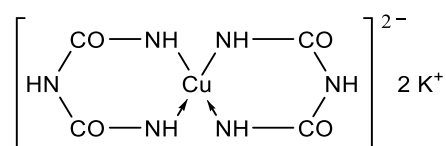


liberă, dar au fost izolate săruri și esteri ai săi. Aceștia din urmă se formează, alături de uretani, în reacția acidului cianic cu alcoolii (p. 862).

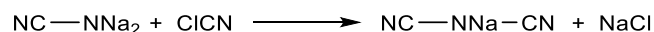
*Diamida acidului imido-dicarboxilic* („alofanamida“), numită de obicei *biuret*, ia naștere în reacția dintre acidul cianic și uree:



și se formează de aceea, alături de polimerii acidului cianuric, la încălzirea blândă a ureei peste punctul ei de topire. Încălzit la temperatură mai înaltă, biuretul se descompune în amoniac și acid cianuric. Cu sulfat de cupru, în soluție bazică, biuretul dă un complex de culoare roșu-închis (reacție de recunoaștere a ureei, după A. W. Hofmann):



*Dicianimida*,  $\text{NC}-\text{NH}-\text{CN}$ , dinitrilul acidului imido-dicarboxilic, se obține sub forma sării sale de sodiu, din cianamidă de sodiu și clorcian:

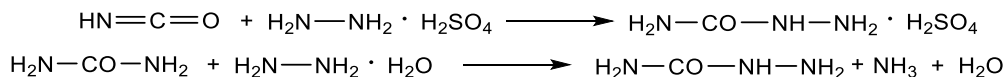


Dicianimida este remarcabilă prin aciditatea sa pronunțată. Sarea sa de sodiu, stabilă, este solubilă în apă, cu reacție neutră.

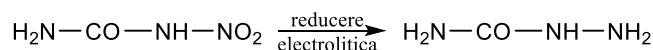
*Esterul acidului nitrilo-tricarboxilic*,  $\text{N}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_3$ , un ulei incolor și inodor, distilabil în vid (p.f. 147°/12 mm), se obține din uretan sodat și cloroformiat de etil. Prin tratare cu baze se elimină una din grupele carboxi, obținându-se esterul dicarboxilic.

**Hidrazidele acidului carbonic și compuși similari.** *Acidul hidrazin-carboxilic*,  $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}-\text{COOH}$ , nu este stabil. *Hidrazin-carboxilatul de etil*,  $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}-\text{COOC}_2\text{H}_5$ , p.t. 45°, se obține prin reducerea nitrometanului,  $\text{O}_2\text{N}-\text{NH}-\text{COOC}_2\text{H}_5$ .

Mult utilizată ca reactiv pentru aldehide și cetone, cu care se condensează ușor, dând *semicarbazone* (v. p. 696), este amida acidului hidrazin-carboxilic, numită *semicarbazidă*,  $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2$ ; p.t. 96°. Semicarbazida se obține prin metode analoge celor folosite la sinteza derivaților ureei, de ex.:



sau din nitrouree:



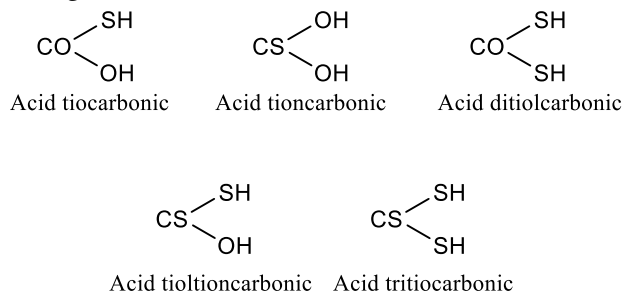
*Esterul acidului hidrazin-dicarboxilic*,  $\text{ROOC}-\text{NH}-\text{NH}-\text{COOR}$ , de ex. *hidrazin-dicarboxilatul de etil*, p. t. 130°, se obține din cloroformiatul de etil și hidrat de hidrazină (Thiele). Prin oxidare cu acid azotic se formează *esterul acidului azodicarboxilic* sau *azodicarboxilatul de etil*,  $\text{ROOC}-\text{N}=\text{N}-\text{COOR}$ , un lichid galben, cu p. f. 106°/13 mm. Acest compus dă ușor reacții de adiție la dubla legătură, de ex. cu amine, alcooli, tioli și hidrocarburi aromatice. De asemenea dă o reacție, după schema dien, cu ciclopentadiena.

*Dihidrazida acidului carbonic*, *carbohidrazida*,  $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{NH}_2$ , se obține în reacția dintre carbonatul de

etil (p. 848) și hidratul de hidrazină, ia 100°. Formează cristale cu p.t. 153°. Spre deosebire de uree este o bază diacidă. Prin acțiunea acidului azotos (p. 837) trece în *diazida acidului carbonic* sau *carbazona*,  $\text{CO}(\text{N}_3)_2$ , un compus foarte volatil, exploziv, cu miros pătrunzător, amintind pe al fosgenului, și care este hidrolizat de apă, întocmai ca acest compus, dând bioxid de carbon și acid azothidric.

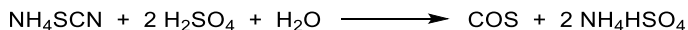
### 3. ACIZI TIOCARBONICI ȘI DERIVAȚI

Înlocuind atomii de oxigen cu sulf, în acidul carbonic, rezultă:



Acești acizi nu există sau nu sunt stabili în stare liberă se cunosc însă numeroși derivați funcționali ai lor, precum și cele două anhidride.

**Oxisulfura de carbon**, *sulfura de carbonil*, COS, este un gaz cu p.t.  $-138^\circ$  și p.f.  $-50^\circ$ . Se obține trecând oxid de carbon împreună cu vapori de sulf, printr-un tub încălzit la roșu sau prin descompunerea tiocianatului de potasiu sau amoniu, cu acid sulfuric:



Se formează și prin descompunerea tiocarbonaților, cum este  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCOSK}$ , cu acizi minerali diluați.

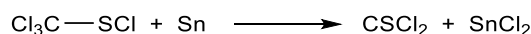
Oxisulfura de carbon are un miros neplăcut și este o otravă a sistemului nervos. Se aprinde ușor și explodează în amestec cu aerul. Cu agenți oxidanți tari ( $\text{KMnO}_4$ ) trece în  $\text{CO}_2$  și  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Reacționează cu compuși organo-magnezieni, la fel ca  $\text{CO}_2$ , dând săruri ale tioacizilor.

**Sulfura de carbon**,  $\text{CS}_2$ , se obține prin combinarea directă a sulfurii cu carbonul, la aproximativ  $900^\circ$  și este un lichid cu p.t.  $-111,6^\circ$ ; p.f.  $46,25^\circ$  și  $d^\circ 1,292$ . Mirosul sulfurii de carbon purificată, prin distilare peste mercur sau clorură mercurică, nu este prea neplăcut. Vaporii sulfurii de carbon se aprind extrem de ușor, chiar numai prin contact cu obiecte calde; de asemenea sunt toxici.

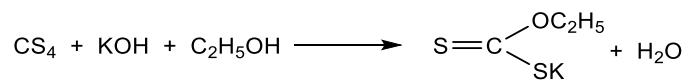
Sulfura de carbon este insolubilă în apă, se amestecă însă, în orice proporție, cu alcool și eter. Sulfura de carbon este un bun dizolvant pentru grăsimi, fosfor și multe alte substanțe. Se întrebuințează adesea ca dizolvant și în reacția Friedel-Crafts (p. 666). Cantități mari de sulfură de carbon servesc la fabricarea mătăsii artificiale, prin procedeul viscozei. Se mai utilizează apoi la fabricarea tetraclorurii de carbon (p. 434) și ca insecticid, în agricultură.

Sulfura de carbon uscată nu reacționează cu halogenii, așa că poate fi utilizată ca dizolvant în reacții de bromurare și clorurare. Cu clor umed se formează  $\text{CSCl}_2$  și  $\text{CCl}_4$ , iar în prezență de iod dă *perclor-metilmercaptan*,  $\text{Cl}_3\text{C}-\text{SCI}$  (alături de  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ ), un lichid galben, cu p.f.  $147^\circ$ , ce se poate oxida (cu  $\text{HNO}_3$ ) la *clorură de triclormetilsulfonil*,  $\text{Cl}_3\text{C}-\text{SO}_2\text{Cl}$ , care prin hidroliză trece în *acidul triclormetansulfonic*,  $\text{Cl}_3\text{C}-\text{SO}_3\text{H}$ .

Tiofosgenul,  $\text{CSCl}_2$ , se obține din perclor-metilmercaptan (v. mai sus) prin reducere cu staniu:



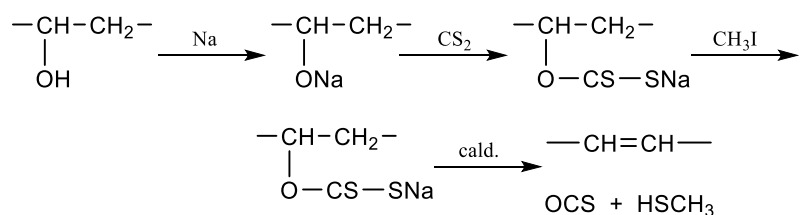
Tiofosgenul este un lichid roșu, p.f.  $73^\circ$ ,  $d = 1,51$ , insolubil în apă, cu miros puternic sufocant și toxic. Prin conservare se transformă într-un dimer  $\text{Cl}-\text{CS}-\text{S}-\text{CCl}_3$ , cu p.t.  $116^\circ$ , care se retransformă în monomer când este încălzit la  $180^\circ$ . Apa hidrolizează tiofosgenul în  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  și  $\text{HCl}$ .



**Esteri ai acizilor tiocarbonici.** Deosebit de importanți (și de aceea singurii menționați aici) sunt *monoesterii acidului tiotioncarbonic* numiți *acizi xantogenici*. Alchil-xantogenații (sau xantații) metalelor alcaline se obțin din sulfură de carbon, un hidroxid alcalin și un alcool, de ex. etilxantogenatul de potasiu:

Acești alchil-xantogenați formează cristale *galbene* (de unde și numele), solubile în apă. Ei dau cu sărurile cuprice precipitate galbene de săruri cuproase, alături de disulfură  $\text{ROSC}-\text{S}-\text{SCOR}$  (dixantogen,  $\text{R}-\text{C}_2\text{H}_5$ ). Prin acidulare, la rece, etilxantogenatul de potasiu dă *acidul etilxantogenic*,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{CS}-\text{SH}$ , un ulei dens, insolubil în apă, ce se descompune, pe la  $25^\circ$ , în alcool și  $\text{CS}_2$ . Alchil-xantogenații de potasiu reacționează cu ioduri de alchil reactive și dau esteri neutri, de ex. din etilxantogenatul de potasiu se obține *etilxantogenatul de etil*,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{CS}-\text{SC}_2\text{H}_5$ , ulei incolor, cu p.f.  $200^\circ$ .

Descompunerea termică a xantogenaților alcoolilor superiori se utilizează ca *metodă de preparare pentru alchene* (Ciugaev):



Reacția aceasta are avantajul asupra altor metode de deshidratare ale alcoolilor de a decurge fără izomerizarea alchenei formate (p. 248) (despre mecanismul ei, v. vol. II).

Etilxantogenatul de potasiu și, într-o măsură mai mică, butii- și amil-xantogenații de potasiu servesc la flotarea minereurilor, iar xantogenatul de celuloză-sodiu este un intermediar în fabricarea mătăsii artificiale.

**Acidul tiocarbamic**,  $\text{H}_2\text{N}-\text{COSH}$ , este cunoscut numai sub forma sării sale de amoniu, care se obține introducând oxisulfură de carbon într-o soluție alcoolică de amoniac. Se cunosc, de asemenea, esteri ai acestui acid.

**Acidul ditiocarbamic**,  $\text{H}_2\text{N}-\text{CSSH}$ , poate fi izolat (spre deosebire de acidul carbamic și de acidul tiocarbamic) sub formă de cristale aciculare incolor, prin acidularea sării sale de amoniu, cu acid mineral, la rece. Acidul liber se descompune însă repede în acid tiocianic și hidrogen sulfurat. *Ditiocarbamatul de amoniu* se obține picurând sulfură



sau prin izomerizarea tiocianatului de amoniu, o reacție asemănătoare sintezei ureei după Wohler:



Sub 100° viteza de reacție este foarte mică. Pe la 180° se stabilește repede un echilibru și masa topită trebuie răcită repede fiindcă, la temperatură joasă, echilibrul se deplasează spre stânga. Separarea tioureei din amestecul de reacție se efectuează mult mai greu decât în cazul ureei, fiindcă acest amestec conține, la echilibru, numai cca. 25% tiouree și solubilitatea tioureei în diferiți dizolvanți este practic aceeași cu a tiocianatului de amoniu. Separarea reușește însă ușor grație faptului că tioureea formează, cu tetraclorură de carbon, un aduct insolubil în apă; acesta se descompune apoi prin scurtă încălzire într-un curent de aburi (E. Ciorănescu, A. Bucur și M. Maxim).

Tioureea formează aducți cu substanțe cu molecule mici, ramificate sau ciclice, cum sunt neopentanul și ciclohexanul, spre deosebire de uree, care include în rețeaua ei numai molecule liniare, lungi (v. p. 852).

Tioureea formează cristale prismatice, solubile în apă; soluția apoasă este neutră și are gust amar. Tioureea nu are un punct de topire precis, căci la încălzire se izomerizează în tiocianat de amoniu. Încălzită repede prezintă un punct de topire aparent la 180°. Izomerizarea în tiocianat se produce și la încălzirea soluției apoase, la temperatură mai înaltă decât 100°. Tioureea este o bază monoacidă, puțin mai tare decât ureea; formează săruri bine definite, de ex. un clorhidrat și un nitrat.

Acizii și bazele hidrolizează tioureea dând amoniac, hidrogen sulfurat și bioxid de carbon.

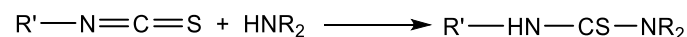
Oxizii de argint, mercur sau plumb, în apă, la temperatura obișnuită, elimină hidrogen sulfurat din tiouree și dau cianamidă (v. p. 868). De asemenea, tioureea elimină hidrogen sulfurat când este încălzită peste 180°, dar cianamida formată astfel se transformă mai departe în guanidină, prin reacție cu tiocianatul de amoniu (v. p. 871), format din tiouree prin izomerizare.

Tioureea este sensibilă față de agenții oxidanți tari.

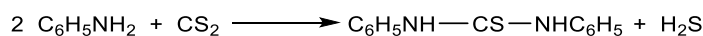
Prin tratarea tioureei cu halogenuri de alchil sau de acil se obțin derivați S-alchilați (v. mai departe), respectiv S-acilați. Încălzirea cu anhidride duce la derivați N-acilați (tioureide); intermediar se formează probabil derivații S-substituiți, care se transpun.

Tioureea servește la fabricarea de medicamente (sulfatazol, tiobarbiturice) și de mase plastice.

*Derivați N-alchilați și N-arilați ai tioureei.* Metoda generală de preparare constă în încălzirea izotiocianaților de alchil sau aril (p. 866) cu amoniac, amine primare sau secundare:

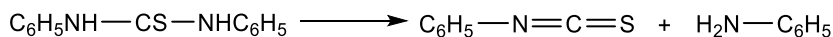


Deosebit de ușor se obțin derivații N, N'-diarilați ai tioureei, prin încălzirea unei amine primare aromatice cu sulfură de carbon. Pornind de la anilină se obține astfel *difeniltioureea* sau *tiocarbanilida* (cristale, p.t. 151°):

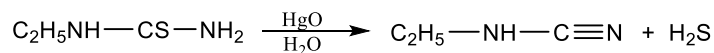


(După cum s-a arătat mai sus (p. 858), aminele alifatică se comportă diferit, în reacția cu CS<sub>2</sub>, dând sărurile acidului ditiocarbamic N-alchilat. Acestea trec însă în derivați N-alchilați simetrici ai tioureei, la încălzire până la descompunere termică).

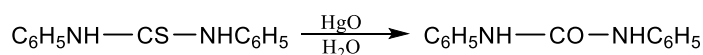
Prin încălzire cu acid clorhidric, derivații disubstituiți ai tioureei se rup într-un izotiocianat și amină:



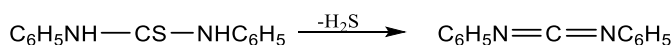
Prin încălzire cu oxid de mercur și apă, monoalchil-tioureele dau alchil-cianamide:



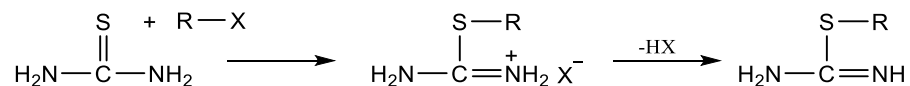
în timp ce dialchil- sau diaril-tioureele dau derivați similari ai ureei:



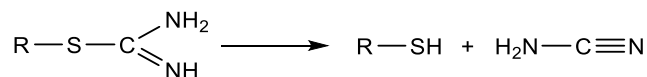
Încălzirea cu oxid de mercur sau cu carbonat de plumb, în soluție benzenică, are drept rezultat eliminarea de hidrogen sulfurat cu formare de *difenilcarbodiimidă* (v. p. 869):



*Derivați S-alchilați ai tioureei.* Prin alchilare cu halogenuri de alchil reactive sau cu sulfați de alchil se obțin, ușor și cu randament bun, *săruri de S-alchil-izotiuroniu*:

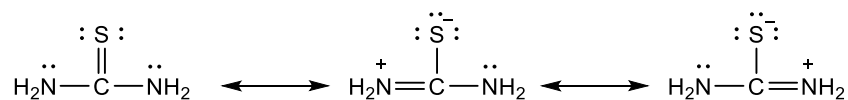


Aceste săruri sunt substanțe bine definite și unele servesc chiar pentru caracterizarea acizilor carboxilici (v. p. 749). Bazele corespunzătoare, deși baze tari, sunt greu de izolat, asemănându-se în aceasta cu derivații O-alchilați ai ureei. Puse în libertate din săruri, cu hidroxizi alcalini, bazele de S-alchil-izotiuroniu se descompun termic la o ușoară încălzire și dau mercaptani (metodă generală de preparare a mercaptanilor):



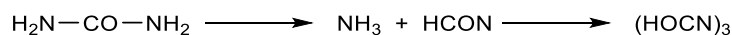
Cianamida, ce se formează simultan, se dimerizează imediat, dând cian-guanidină (p. 868).

*Structura tioureei.* Ca și în cazul ureei (p. 851), repartitia electronilor neparticipanți și  $\pi$ , în molecula tioureei, este cel mai bine reprezentată prin structuri limită de felul:



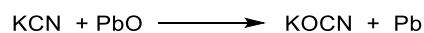


**Acidul cianic**, HOCN, se obține pornindu-se de la uree. Prin încălzirea acesteia la 180° se formează un trimer al acidului cianic, *acidul cianuric*:

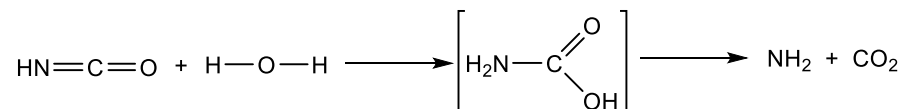


Distilat uscat, într-un curent de gaz inert, acidul cianuric se depolimerizează și se obțin vapori de acid cianic, care se pot condensa prin răcire într-un. amestec refrigerent. Acidul cianic, astfel obținut, este un lichid mobil, puternic acid, vezicant, extrem de nestabil. Chiar la 0°, se polimerizează după scurtă vreme dând un alt polimer, *ciamelida* (p. 869). Punctul de fierbere nu s-a putut măsura.

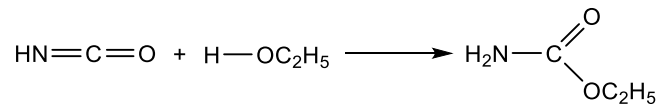
Sărurile acidului cianic, *cianații*, sunt stabile. Ele se prepară ușor prin oxidarea cianurilor alcaline cu permanganat de potasiu în soluție apoasă, sau cu oxizi metalici, în stare topită, la roșu:



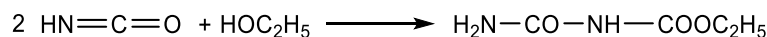
Acidul cianic liber este o substanță foarte reactivă. În soluție apoasă (de ex. Într-o soluție acidulată de cianat alcalin), la temperatura camerei, se hidrolizează repede. Intermediar se formează, prin adiție, acidul carbamic nestabil:



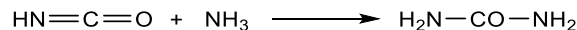
Cu alcoolii are loc o adiție similară și se obțin esterii acidului carbamic, *uretanii* (p. 849):



Paralel se produce o reacție între o moleculă de alcool și două molecule de acid cianic (probabil prin stare de tranziție ciclică) ducând la esterii ai acidului alofanic (p. 855):



Amoniacul se adăunează după aceeași schemă, formând ureea (v. sinteza lui Wohler, p. 850):



Aminele primare și secundare reacționează în mod similar (v. p. 853).

*Structura acidului cianic.* Pentru acidul cianic se pot scrie două formule:

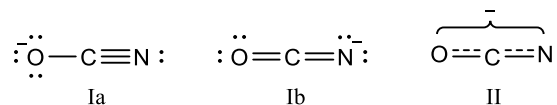


Nu se cunoaște decât un singur acid cianic liber. Acesta poate însă forma, în principiu, două serii de derivați covalenți, de ex. de esterii:





Cele două forme ale acidului cianic pot fi considerate tautomere (p. 488). Substanțele tautomere nu pot forma decât o singură serie de săruri, căci dau naștere la ioni conjugați comuni. Ionul de cianat ar putea avea fie formula Ia, fie Ib. Aceste două formule se deosebesc numai prin poziția unor perechi de electroni. Acești electroni se repartizează uniform în sistemul celor trei atomi, așa că structura reală a ionului este intermediară între structurile limită Ia și Ib (mezomerie), ceea ce se poate reprezenta și prin II:

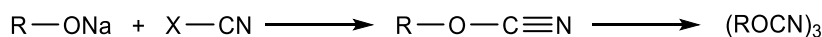


Ionul unei substanțe tautomere poate reacționa fie după o formulă de tipul Ia, fie de tipul Ib, aceasta depinzând de modul cum este solicitat de către reactantul respectiv, la una sau cealaltă din marginile sistemului nesaturat. Reacțiile chimice ale ionilor unei substanțe tautomere nu pot servi deci pentru a stabili structura unei astfel de substanțe. (Alte amănunte despre fenomenul tautomeriei se găsesc în vol. II.)

Spectrul Raman al acidului cianic lichid (obținut prin depolimerizarea acidului cianuric, în modul indicat mai sus) este aproape identic cu al izocianatilor de alchil,  $\text{RN}=\text{CO}$ . Acidul liber are deci probabil structura acidului izocianic,  $\text{HN}=\text{CO}$ . Un spectru similar are cianatul de mercur, care este, cu mare probabilitate, un compus covalent,  $\text{Hg}(\text{N}=\text{CO})_2$ . Spectrul Raman al cianatilor de metale alcaline este mult deosebit; acest spectru corespunde anionului acidului cianic.

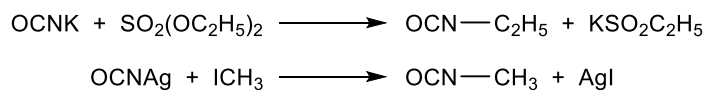
Determinarea structurii cristaline cu raze X arată că ionul de cianat are o structură liniară, în concordanță atât cu formula Ia cât și cu Ib. Distanța CO este mai scurtă decât legătura simplă C—O, iar distanța CN mai lungă decât legătura triplă C≡N, ceea ce confirmă conjugarea în sensul formulei II.

**Derivați alchilați ai acidului cianic.** *Derivații O-alchilați, cianații de alchil normali*, se formează cu mare probabilitate din clor- sau bromcian și alcoxizi de sodiu, dar se transformă imediat în produșii lor de polimerizare, *esterii acidului cianuric* (v. p. 870):

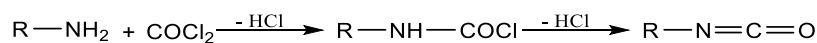


Cianați de aril și chiar unii cianați de alchil au fost izolați abia în timpul din urmă.

*Derivații N-alchilați*, numiți de obicei *esteri ai acidului izocianic* sau *izocianați*, se obțin (în seria alifatică) prin alchilarea cianatului de potasiu cu un sulfat de alchil sau a cianatului de argint cu o halogenură de alchil:

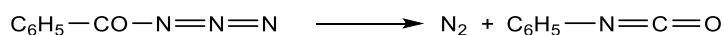


Metoda generală pentru prepararea izocianatilor (inclusiv a celor aromatici) constă în reacția dintre fosgen și amine primare. După cum s-a arătat înainte, se formează întâi cloruri de carbamil (p. 847). Acestea pierd acid clorhidric la fierbere în soluție de benzen sau toluen, sau (în cazul izocianatilor volatili) la încălzire cu piridină:



Metoda aceasta se aplică și la fabricarea diizocianatilor, atât alifatici cât și aromatici, cum sunt cei descriși mai jos.

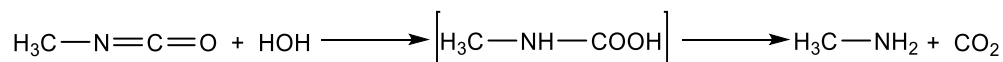
Izocianații se mai obțin prin descompunerea *azidelor* acizilor, în soluție benzenică, la 60°:



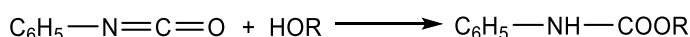
Reacția aceasta stă, după cum s-a spus (p. 837), la baza degradării Curtius a azidelor. Despre apariția izocianaților, ca produși intermediari, în degradarea Hofmann a amidelor, v. p. 829.

Esterii acidului izocianic sunt lichide incolore, distilabile, cu miros pătrunzător, lacrimogen. Izocianații alifatici se polimerizează spontan, trecând în *esterii acidului izocianuric*,  $(\text{OCNR})_3$ . Izocianații aromatici sunt mai stabili și pot fi conservați în vase închise, feriți de umezeala atmosferică. (Izocianatul de fenil,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{C}=\text{O}$ , p.f. 166°).

Esterii acidului izocianic conțin duble legături cumulate. Ei arată o mare reactivitate, asemănându-se în multe privințe cu Cetenele. Apa, în prezența bazelor, descompune izocianații în amine primare și bioxid de carbon. Intermediar se formează derivați alchilați la azot, ai acidului carbamic:

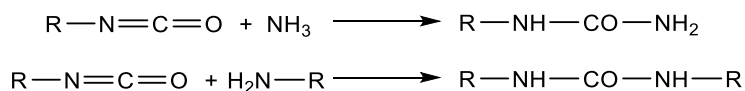


Această reacție se produce și în timpul degradării Hofmann a amidelor. Cu alcoolii, esterii acidului izocianic formează esterii N-substituiți ai acidului carbamic (uretani substituiți):

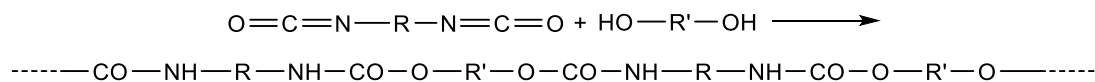


Uretanii de acest fel, obținuți din izocianatul de fenil și alcoolii mai înalți sau fenoli, sunt adesea substanțe frumos cristalizate și servesc la caracterizarea alcoolilor și fenolilor (v. p. 849).

Cu amoniac, amine primare și amine secundare, izocianații dau derivați alchilați ai ureei:

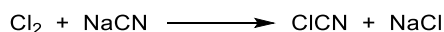


Diizocianații au dobândit o mare importanță industrială ca materii prime pentru fabricarea de fibre sintetice, adezivi și elastomeri. Astfel, prin combinarea unui diizocianat cu un glicol se obțin fibre:



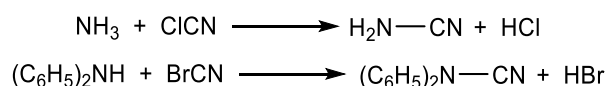
Fibra obținută pe calea aceasta din 1, 6-hexametilen-diizocianat,  $\text{OCN}-(\text{CH}_2)_6-\text{NCO}$  și 1, 4-butandiol (p. 287) poartă numele de Perlon U. Elastomeri (Chemigum), cu calitățile cauciucului natural, se obțin pornind de la poliesteri obținuți din acizi dicarboxilici și glicoli (p. 802), care se condensează apoi cu diizocianați. Adezivi, cu proprietăți neobișnuite, se fabrică din diizocianați, prin condensare cu trioli sau polioli. Se poate porni de la diizocianatul obținut din 1,6-diamino-hexan (numit Desmodur H) sau cel obținut din 2,4-toluilendiamină (Desmodur T), precum și cel obținut din 1,5-naftalindiamină (Desmodur 15). Aceștia se combină cu trioli (glicerină etc. numiți în industrie Desmofeni) obținându-se uretani cu structură tridimensională.

**Halogen-cianii, XCN**, se obțin prin reacție directă între cianura de sodiu și halogeni (clor, brom sau iod), în soluție apoasă, rece:

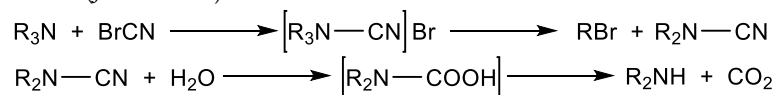


Halogen-cianii sunt compuși foarte volatili, lacrimogeni, la fel de toxici ca acidul cianhidric, dar mai puțin solubili în apă. *Clorcianul*, ClCN, este gazos la temperatura camerei; p.t.  $-5^{\circ}$ ; p.f.  $15^{\circ}$ . *Bromcianul*, BrCN, p.t.  $52^{\circ}$ , p.f.  $61^{\circ}$ , formează cristale incolore, ce sublimă foarte ușor. *Iodcianul*, ICN, formează cristale incolore, ce sublimă pe la  $45^{\circ}$  fără a se topi, iar p.t. este  $146^{\circ}$  (în tubușor închis).

Halogen-cianii pot fi considerați ca halogenuri ale acidului cianic. Ca și acest acid se polimerizează ușor. Cu hidroxizi alcalini se hidrolizează dând cianat și halogenură alcalină. Cu amoniacul dau naștere cianamidei, iar cu amine primare și secundare formează cianamide substituie:



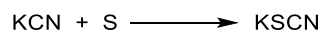
Reacția bromcianului cu aminele terțiare este interesantă, fiindcă permite transformarea acestora în amine secundare. Se formează întâi un produs de adiție, care la încălzire trece într-o dialchil-cianamidă. Prin saponificare se formează amina secundară (J. von Braun):



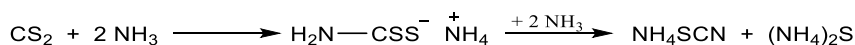
**Acidul tiocianic**, *acidul sulfocianic*, *acidul rodanhidric*, HSCN, este, în stare liberă, extrem de nestabil. El se degajă sub formă de gaz, la descompunerea tiocianatului de potasiu, cu acid sulfuric sau mai bine cu bisulfat de potasiu și poate fi condensat cu aer lichid, formând cristale albe, cu p.t.  $-110^{\circ}$ . Lichidul, încălzit până la  $-90^{\circ}$ , dă un polimer cristalizat. Acesta se descompune ireversibil, la aprox.  $0^{\circ}$ .

În soluție apoasă diluată, rece, acidul tiocianic este relativ stabil. Este un acid puternic, comparabil cu acidul clorhidric. Prin încălzirea unei soluții concentrate de acid tiocianic are loc o descompunere, cu formare de HCN, sulf și produși de condensare.

*Sărurile acidului tiocianic. Tiocianații sau rodanurile* sunt stabile, frumos cristalizate. *Tiocianații de potasiu și de sodiu* se obțin, sub formă de cristale delicvescente, prin fierberea unei soluții concentrate de cianură de potasiu cu sulf:



Cantități mari de *tiocianat de amoniu* se izolează din masele de purificare ale gazului de cocserie, în care se formează, printr-o reacție similară cu cea de mai sus, din HCN,  $\text{NH}_3$  și  $\text{H}_2\text{S}$  (polisulfură de amoniu) conținute în gaz. Tiocianatul de amoniu (p.t.  $148^{\circ}$ ) se obține ușor încălzind  $\text{CS}_2$  cu o soluție apoasă de  $\text{NH}_3$ , într-un vas închis:



Este cunoscută importanța, în chimia analitică, a colorației intense, roșii, pe care o dau ionii ferici cu ionii de tiocian (rhodon = trandafir). Sarea colorată ce ia naștere conține ionul  $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ , este solubilă în apă, dar și în eter, care o extrage din soluția apoasă.

*Tiocianatul de argint*, AgSCN, fiind insolubil în acizi diluați, servește la titrarea argintului cu KSCN, după Volhard. Ca indicator servește ionul feric; se formează tiocianat feric colorat, de îndată ce s-a precipitat tot argintul din soluție.

Reacțiile ionului de tiocianat sunt în multe privințe asemănătoare cu ale ionului de halogen.

**Tiocianul**, *tiocianogenul*, *rodanul*,  $\text{NCS}-\text{SCN}$ , se formează prin electroliza rodanurii de potasiu, în soluție alcoolică răcită, sau prin acțiunea bromului asupra rodanurilor de argint, mercur sau plumb, în suspensie în sulfură de carbon (Söderbäck). După evaporarea dizolvanului, rămân cristalele incolore ale rodanului, cu p.t.  $-2^\circ$ . Rodanul se poate conserva câțva timp, sub  $0^\circ$ . La temperatură ceva mai înaltă, se polimerizează cu violență. În soluție se produce de asemenea o polimerizare înceată.

Asemănarea rodanului cu halogenii este uimitoare, în apă se dizolvă ușor, iar soluția se descompune curând în acid tiocianic, acid cianhidric și acid sulfuric. Ultimele două substanțe provin din descompunerea acidului hiporodanos,  $\text{HOSCN}$ , nestabil, ce se formează intermediar.

Rodanul dizolvă metalele, chiar aurul, ca halogenii. Cu ferul, de ex., dă rodanura ferică.

Rodanul se adăunează la dubla legătură alifatică, la fel ca halogenii. Cu etenă se obține dirodanura de etilenă,  $\text{NCS}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SCN}$ ; cu compuși aromatici, cum este anilina, dă reacții de substituție. Unele dintre aceste reacții au aplicații preparative sau analitice.

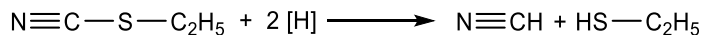
**Derivați alchilați ai acidului tiocianic.** Structura acidului tiocianic este analoagă structurii acidului cianic. Se cunoaște un singur acid tiocianic și o singură serie de tiocianați metalici, dar se cunosc două serii izomere de derivați alchilați, provenind din următoarele forme tautomere:



*Esterii acidului tiocianic* se formează prin reacția dintre rodanura de potasiu și halogenoalcani:

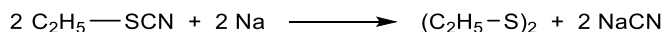


Structura acestor esteri rezultă din reacția de reducere, prin care sunt transformați în acid cianhidric și mercaptani:



Tiocianații de alchil sunt lichide distilabile. Prin încălzire, unii tiocianați de alchil (metil < *sec*-butil < *terț*-butil; dar nu *n*-butil și aril) se transformă în izotiocianații izomeri. Reacția este catalizată de clorura de zinc. Cel mai ușor se izomerizează tiocianați de alil (în unele cazuri concomitent cu o transpoziție alilică) și de benzil. Cinetica reacției este de ordinul I; mecanismul nu este complet elucidat (Smith și Emerson, 1960).

Tiocianați reacționează cu sodiu metalic dând disulfură de alchil și cianură de sodiu:



La hidroliză cu hidroxid de sodiu în soluție alcoolică (sub presiune) se formează, alături de disulfură, cianură de sodiu și cianat de sodiu. (Izotiocianații nu dau cianură în aceste condiții.) Tiocianați de alchil, oxidați cu  $\text{HNO}_3$ , trec în acizi alchil-sulfonici.

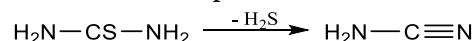
Încălziți în prezență de urme de acizi, tiocianații se polimerizează dând *esteri ai acidului tiocianuric*.

*Esterii acidului izotiocianic*, numiți și *senevoli*, se obțin în reacția dintre aminele primare și sulfura de carbon, o reacție generală, caracteristică (de recunoaștere, după A. W. Hofmann) a aminelor primare. Aminele primare alifatice se comportă diferit de cele aromatice, în această

Alilsenevol se mai găsește și în hrean (*Cochlearia armoraia*). Butilsenevolul optic activ,  $(C_2H_5)(CH_3)CHNCS$ , a fost găsit în uleiul de lingurea (*Cochlearia officinalis*) și crotilsenevolul,  $CH_3CH = CHCH_2NCS$ , în sămânța de rapiță. Din glucozida muștarului alb, *sinalbina*, a fost izolat senevolul alcoolului p-hidroxibenzilic,  $HOC_6H_4CH_2NCS$ , iar în năsturel (*Nasturtium officinale*), în condurul doamnei (*Tropaeolum majus*) și în sfecla albă a fost identificat feniletilsenevolul,  $C_6H_5CH_2CH_2NCS$ . Se mai găsesc în natură compuși care, în afară de grupa senevol, NCS, mai conțin grupa sulfoxidică, SO, sau sulfonică,  $SO_2$ .

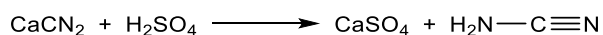
**Cianamida**,  $\text{H}_2\text{N}-\text{CN}$ , poate fi considerată ca nitrilul acidului carbamic.

Cianamida poate fi obținută din clorcian și amoniac, din tiouree prin eliminare de hidrogen sulfurat la încălzire cu oxid de mercur sau de plumb:

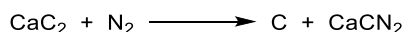


sau din uree, prin deshidratare cu clorură de tionil.

Singurul procedeu de preparare practic constă însă în descompunerea cianamidei de calciu cu acizi ce dau săruri de calciu greu solubile:

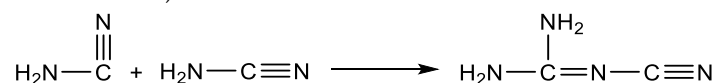


Cianamida de calciu se fabrică industrial prin încălzirea carburii de calciu, cu azot, la  $800^\circ$  (Frank și Caro, 1898):



Reacția aceasta este una din puținele, aplicabile industrial, pentru fixarea azotului atmosferic. Prin hidroliză cu apă rece, cianamida de calciu dă  $\text{CaCO}_3$  și  $\text{NH}_3$ . Cianamida de calciu nemaifiind utilizată ca îngrășământ agricol, fabricația ei se mărginește azi la nevoile industriei chimice (materie primă pentru melamină și tiouree). Despre cianamida de sodiu, ușor de obținut, v. pagina 841.

Cianamida formează cristale delicvescente, cu p. t.  $43^\circ$ , ușor solubile în apă, alcool și eter. La temperatura de topire (și chiar la temperatura ordinară) se transformă în dimerul ei, *cianguanidina* („diciandiamida“):



La temperatură mai înaltă se formează trimerul: *melamină* (p. 870).

În soluție apoasă puternic bazică ( $\text{pH} > 12$ ) sau în soluții puternic acide, cianamida este hidrolizată la uree. În soluție apoasă, între  $\text{pH}$  8 și  $\text{pH}$  12, cianamida se polimerizează repede la cianguanidină. (Polimerizarea este o reacție între ionul de cianamidă și molecule neionizate; în acest interval de  $\text{pH}$  există ambele aceste specii în soluție). În soluție slab acidă, cianamida este mai stabilă.

Cianamida adăunează, la grupa CN, diverși compuși cu hidrogen activ. Astfel, cu  $\text{H}_2\text{S}$  se formează tiouree (p. 858); cu alcooli se formează derivați O-alchilați ai ureei (p. 854); cu amoniac se formează guanidina (p. 871).

Cianamida se comportă ca un acid și ca o bază monoacidă. Ambii atomi de hidrogen sunt înlocuibili prin metale. Ionii de argint precipită din soluție apoasă o sare galbenă,  $\text{Ag}_2\text{N}-\text{CN}$ , insolubilă în amoniac. Sarea aceasta reacționează cu halogenuri de alchil, dând *dialchil-cianamide*,  $\text{R}_2\text{N}-\text{CN}$ .

*Derivați alchilați.* Cianamida este cunoscută într-o singură formă, la fel și sărurile ei. Există însă două serii de derivați alchilați derivând de la următoarele forme:



Din faptul că momentul electric al cianamiei ( $\mu = 4,52$  D) este aproape egal cu al diizopropilcianamiei,  $R_2N-CN$  (în care  $R$  izo- $C_3H_7$ ) ( $\mu = 4,76$  D), în timp ce diizopropilcarbodiimida,  $RN=C=NR$ , are un moment electric mult mai mic ( $\mu = 2,08$  D), rezultă că cianamiei libere li revine formula nesimetrică și că cele două forme nu sunt în echilibru (W. Schneider).

*Derivații alchilați ai cianamiei*,  $RNH-CN$  și  $R_2N-CN$ , se obțin din amine și bromcian sau din derivați N-substituiți nesimetrici ai tioureei, prin desulfurare cu oxizi de metale grele. *Difenilcianamida*,  $(C_6H_5)_2N-CN$ , p.t.  $73-74^\circ$ .

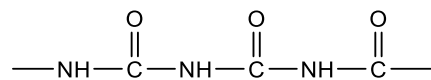
*Derivații dialchilați ai carbodiimiei*,  $RN=C=NR$ , se obțin din derivați corespunzători ai tioureei, prin eliminare de hidrogen sulfurat cu oxid de mercur sau cu carbonat bazic de plumb (v. formularea, p. 860). *Dietilcarbodiimida*,  $C_2H_5N=C=NC_2H_5$ , p.f.  $24/11$  mm; *difenilcarbodiimida*, p.f.  $218/30$  mm (se polimerizează în cursul distilării la presiunea normală).

Derivații aceștia adăunează ușor apă, hidrogen sulfurat, alcooli, amine etc., trecând în derivați de uree, de tiouree, de izouree, de guanidină etc.

**Polimerii acidului cianic și ai derivaților săi.** După cum s-a arătat mai sus (p. 862), acidul cianic se polimerizează spontan, la temperatură joasă, dând *ciamelidă*; la temperatură înaltă dă un trimer, *acidul cianuric*.

Ciamelida se mai obține prin tratarea cianatului de potasiu cu acid oxalic cristalizat (și puțină apă). Se prezintă ca o pulbere albă amorfă, insolubilă în toți dizolvanții, care se transformă prin fierbere îndelungată cu hidroxid de sodiu, parțial în cianurat trisodic, parțial, prin hidroliză, în  $NH_3$  și  $CO_2$ .

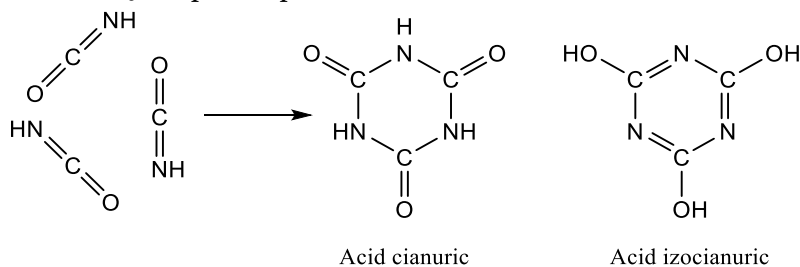
Proprietățile ciamelidei indică structură macromoleculară:



*Acidul cianuric*,  $(HOCN)_3 \cdot 2H_2O$ , se mai obține dintr-o soluție de cianat de potasiu prin acidulare, din clorură de cianurii prin hidroliză bazică și din uree, prin încălzire peste punctul de topire.

Acidul cianuric este greu solubil în apă rece, ușor solubil în apă caldă și în alcool. Nu se topește; la încălzire se depolimerizează, dând acid cianic (p. 861). Acidul cianuric este un acid tare; dă o sare mono-, una di- și una trisodică. Prin fierbere cu acizi se hidrolizează la  $CO_2$  și  $NH_3$ . Cu  $PCl_5$  dă clorură de cianurii.

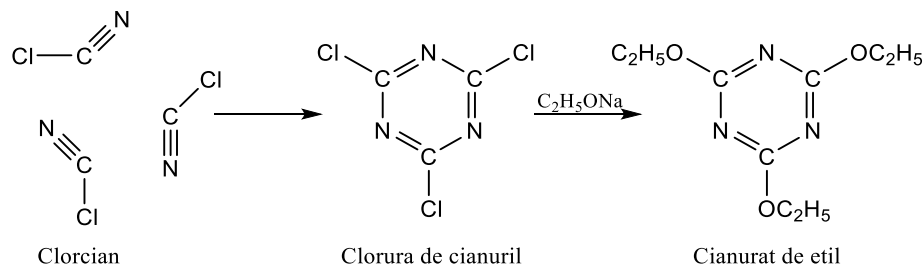
Acidul cianuric ia naștere prin împreunarea a trei molecule de acid cianic:



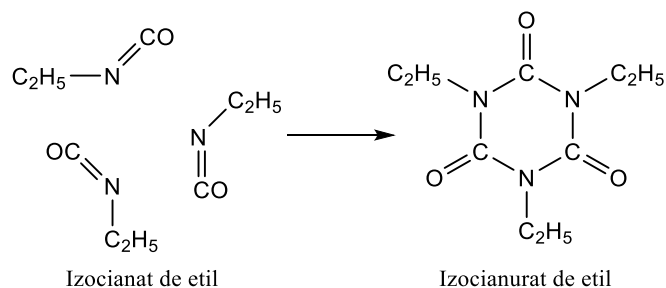
Sunt posibile două formule tautomere ale acestei substanțe, numite acid cianuric și acid izocianuric. Prin interpretarea spectrelor în infraroșu și prin alte metode fizice s-a stabilit că

structura izocianurică este cea corectă.

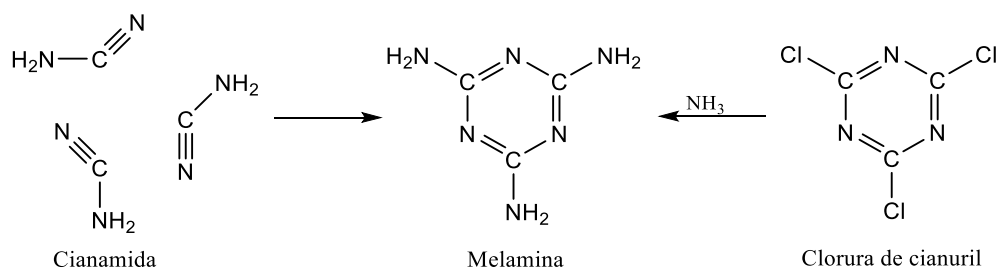
Se cunosc derivați substituiți atât ai formei cianurice cât și ai formei izocianurice. După cum s-a mai spus (p. 863), prin tratarea clorcianului cu alcoizi de sodiu se obțin esteri ai acidului cianuric (probabil prin polimerizarea esterilor acidului cianic, formați mai întâi). Acești esteri se formează și din clorura de cianurii (rezultată din polimerizarea clorcianului) și alcoxid de sodiu:



Esterii acidului izocianuric iau naștere prin Polimerizarea izocianaților de alchil:



Un reprezentant important al acestei serii este *melamina*, trimerul cianamidei, care se fabrică industrial prin polimerizarea acestui compus (intermediar cianguanidina). Melamina se poate obține și din clorură de cianurii și amoniac:



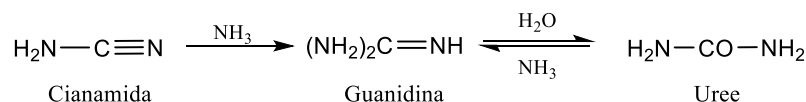
Melamina cristalizează din apă caldă în prisme lucioase, ce se topesc cu descompunere abia pe la  $350^\circ$ . Prin metode fizice s-a stabilit că formula de mai sus și nu formula tautomeră (corespunzând acidului izocianuric) este cea reală. Melamina este insolubilă în alcool și eter. Prin fierbere cu alcalii se înlocuiesc succesiv una, două sau toate trei grupele  $\text{NH}_2$ , obținându-se *amelina*, *amelida* și, la urmă, acidul cianuric. Melamina formează săruri cristalizate, cu un echivalent de acid.



Prin condensarea melaminei cu formaldehidă se fabrică *rășini de melamină*, mult apreciate pentru înclădirea hârtiei, tratarea lânii, fabricarea de mase presate neinflamabile etc.

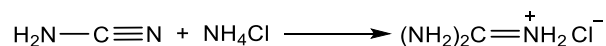
## 5. GUANIDINA ȘI DERIVAȚI

**Guanidina**, *amidina acidului carbamic*, este înrudită cu cianamida și cu ureea, prin următoarele reacții:



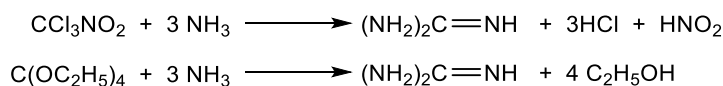
Unii compuși importanți conținând restul de guanidină, cum sunt următorii derivați de amino-acizi, *creatina* și *arginina*, sunt mult răspândiți în natură (v. vol. II). Guanidina a fost obținută prima oară prin degradarea unui important derivat de purină, *guanina* (vol. II), izolat din guano (A. Strecker, 1861). Antibioticul streptomicina este un derivat al guanidinei.

Guanidina se obține, sub formă de săruri, din cianamidă și săruri de amoniu:



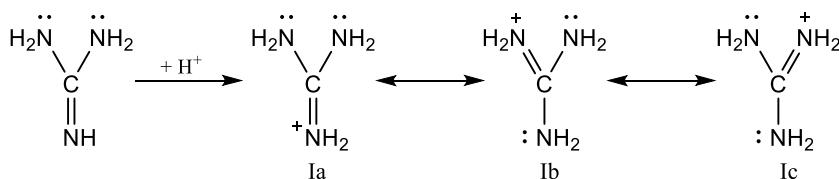
Se poate obține tiocianat de guanidină, prin încălzirea tiocianatului de amoniu, la cca. 190°: se formează întâi tiouree prin izomerizare (p. 859); apoi aceasta se transformă în cianamidă, prin pierdere de H<sub>2</sub>S (p. 868); în ultimul stadiu cianamida adăunează ionul de amoniu al tiocianatului (v. mai sus).

Următoarele sinteze dovedesc structura guanidinei:



Toate aceste metode preparative duc la săruri ale guanidinei. Baza liberă, foarte solubilă în apă, este greu de izolat. Se prezintă sub formă de cristale higroscopice, cu p.t. 50°, care fixează CO<sub>2</sub> din atmosferă. Guanidina este o bază monoacidă foarte tare. Azotatul este greu solubil și servește pentru caracterizarea substanței.

Tăria bazică excepțională a guanidinei ( $K_b = 5,1 \cdot 10^{-1}$ ), aproape comparabilă cu a hidroxizilor alcalini, se datorește, la fel ca și bazicitatea amidinelor (p. 835), faptului că în cationul rezultat prin fixarea unui proton, devine posibilă o conjugare izovalentă. Cationul format (Ia, b, c) are o structură perfect simetrică, cu o repartitie uniformă a electronilor (deci și a sarcinii) între cei trei atomi de azot periferici:

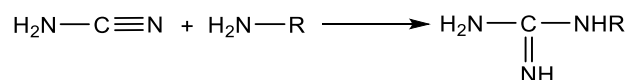


Bazicitatea mare a guanidinei este deci o consecință a stabilizării ionului de guanidiniu prin conjugare. Din aceeași cauză, guanidina este o bază monoacidă; legarea unui al doilea proton ar strica simetria și ar tulbura conjugarea cationului. Conform teoriei, N-monoalchil- și N, N'-dialchil-guanidinele trebuie să fie baze mai slabe decât guanidina, căci grupele alchil, respingătoare de electroni, strică simetria moleculei. Dimpotrivă, trialchil-guanidinele, cu grupe alchil identice la fiecare atom de azot, trebuie să fie baze la fel de tari cu guanidina (L. Pauling). Experiența a arătat că dialchil-guanidinele sunt într-adevăr baze mai slabe decât guanidina și decât monoalchil- și trialchil-guanidinele corespunzătoare.

Prin analiza cu raze X a iodurii de guanidiniu cristalizate s-a stabilit că atomul de carbon este situat în același plan, central și simetric față de cei trei atomi de azot. Distanța C—N, de numai 1,18 Å, este mai scurtă chiar decât legătura dublă C = N (1,27 Å), ceea ce confirmă gradul înalt de stabilizare prin conjugare atins de ionul de guanidiniu.

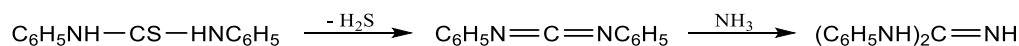
Guanidina este hidrolizată de apă și de baze dând, între alți produși, uree și amoniac. Reacția aceasta este reversibilă în condiții extreme de presiune și temperatură. În organismul animal au loc ambele aceste reacții (v. vol. II., Arginina“).

*Monoalchil-guanidine* și *N, N'-dialchil-guanidine* se obțin ușor prin adăția aminelor primare și secundare, la cianamidă:

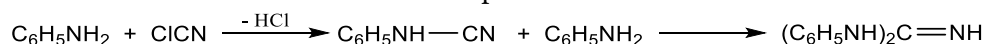


De la guanidină derivă unele medicamente, de ex. sulfaguanidina (v. vol. II., „Sulfamide“) și 1, 10-decilendiguanidina sau sintalina, un medicament folosit în diabet.

*Derivați N, N'-disubstituiți ai guanidinei* se obțin pornind de la derivații corespunzători ai tioureei, prin desulfurare cu săruri de metale grele (oxid sau carbonat de plumb, săruri de zinc etc.) în prezență de amoniac:

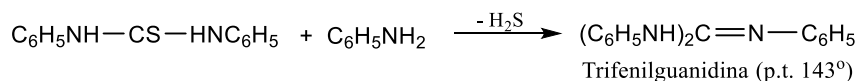


Altă metodă constă în tratarea unei amine primare aromatice cu clorcian:



*Difenilguanidina* și *di-orto-tolilguanidina* sunt acceleratori pentru vulcanizarea cauciucului, utilizați industrial.

Efectuând desulfurarea tioureei ca mai sus, dar în prezența unei amine primare, se obține o guanidină trisubstituită la azot:

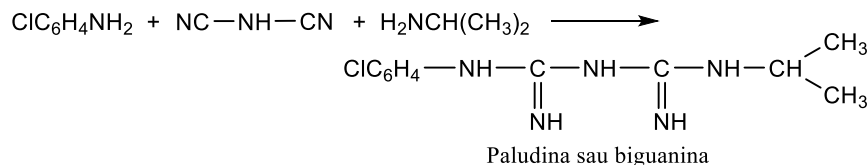


*Nitroguanidina*,  $\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{NH})\text{NH}-\text{NO}_2$ , se obține introducând azotat de guanidină în acid sulfuric rece. Prin reducere, nitroguanidina trece în *aminoguanidină*,  $\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{NH})\text{NH}-\text{NH}_2$ , un derivat de hidrazină, capabil să ia parte la numeroase sinteze.

*Biguanid* sau *diguanid* se obține din cianguanidină (dimerul cianamidei, v. p. 868) și amoniac (cu săruri de Cu drept catalizatori):



sau prin încălzirea clorhidratului de guanidină, la 180°. Biguanidul formează cristale aciculare, cu punctul de descompunere la cca. 142°. Un derivat al biguanidului este prețiosul medicament antimalaric, *paludrina* sau *biguanina*. Acesta se poate sintetiza adăugând succesiv la dicianimidă (p. 855) p-cloranilină și izopropilamină:



## DERIVAȚII OXIDULUI DE CARBON

În marea majoritate a combinațiilor sale, atomul de carbon este tetracovalent. Combinațiile carbonului cu orbitali necompletați, și anume cu șapte electroni, radicalii liberi, au un caracter nestabil. Combinațiile cu un atom de carbon legat de doi alți atomi monovalenți și având deci șase electroni la atomul de carbon, cum este metilena,  $:\text{CH}_2$ , sunt și ele nestabile, asemănându-se în această privință cu radicalii liberi (p. 390). Cu atât mai surprinzător este faptul că oxidul de carbon, CO, este o substanță de o mare stabilitate și de o neașteptată inerție în reacțiile chimice.

Stabilitatea mare a moleculei oxidului de carbon se datorește, după cum se știe, unei orânduirii a electronilor întru totul identică așezării electronilor în molecula de azot, izoelectronică cu ea:

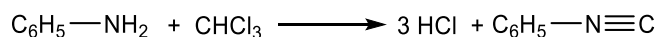


Structura aceasta cu triplă legătură, bazată pe hibridizarea mecanic-cuantică a orbitalilor celor doi atomi, explică bine și momentul electric excesiv de mic (0, 1 D) al oxidului de carbon.

Structura și comportarea oxidului de carbon sunt discutate în tratatele de chimie anorganică. Oxidul de carbon este utilizat, ca materie primă, în numeroase sinteze organice, după cum s-a arătat în capitolele precedente.

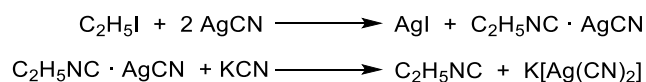
În cele ce urmează ne vom limita la două clase de compuși organici, care nu se pot încadra printre compușii descriși până acum: *izonitrilii* și *acidul fulminic* și care pot fi considerați ca derivați ai oxidului de carbon.

**Izonitrilii** sau *carbilaminele* se prepară prin tratarea aminelor primare cu cloroform, în prezența hidroxidului de sodiu concentrat (A. W. Hofmann, 1870). Din anilină se obține fenilizonitrilul:

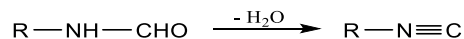


În această reacție apare, ca intermediar, carbena  $:\text{CCl}_2$  (v. p. 392).

O altă metodă de preparare a izonitrililor este reacția dintre cianura de argint cu derivați halogenați reactivi. Se formează un complex al izonitrilului, cu cianură de argint, care se descompune la încălzire cu cianură de potasiu, degajând izonitrilul care distilă (A. Gauthier, 1866):



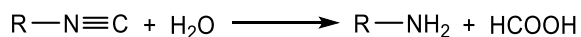
Se obțin ușor izonitrili prin eliminare de apă din formil-derivați de amine primare, preferabil alifactice, cu oxichlorură de fosfor și piridină sau terț-butoxid de potasiu (I. Ugi, 1960):



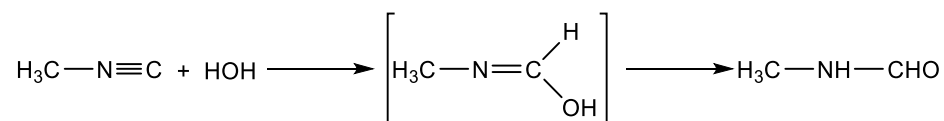
*Proprietăți.* Izonitrili sunt lichide incolore, distilabile, cu un miros putred, respingător, caracteristic. Pe apariția acestui miros se bazează o reacție de recunoaștere a aminelor primare și a cloroformului (după Hofmann; p. 566). Izonitrili sunt insolubili în apă, dar solubili în alcool și eter.

*Metilizonitrilul*,  $\text{CH}_3\text{NC}$ , p.f.  $59^\circ$ ; *etilizonitrilul*,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NC}$ , p.f.  $78^\circ$ ; *fenilizonitrilul*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NC}$ , lichid nestabil, se colorează repede verde, p.f.  $165^\circ$ , cu polimerizare parțială.

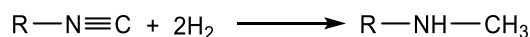
*Reacții.* 1. Izonitrili sunt stabili față de hidroxizii alcalini. Cu acizi diluați se hidrolizează repede, transformându-se în amină primară și acid formic:



În această reacție se formează intermediar derivatul formilat al aminei primare. Acesta se poate izola, dacă se tratează izonitrilul cu acid acetic (care se transformă în anhidridă):



2. Prin hidrogenare cu hidrogen în stare născândă, sau catalitic, se obține o amină secundară:

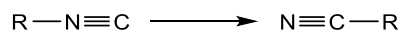


3. Oxidarea cu oxid de mercur duce, între altele, la esterii ai acidului izocianic:



Cu sulf se obțin, în mod asemănător, senevoli,  $\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ .

4. Prin încălzire, izonitrili se izomerizează, trecând în nitrili:



5. Izonitrili se polimerizează încet, la temperatura camerei, dând probabil trimeri.

Izonitrili nu și-au găsit până astăzi utilizări practice.

*Structură.* Din reacțiile izonitrililor rezultă clar că alchilul este legat de azot. S-au discutat, în perioada clasică a chimiei organice, două formule:



Formula I, cu carbon tetravalent, nu este posibilă din cauza orientării tetraedrice a valențelor carbonului. Formula II, cu carbon bivalent (J. U. Nef, 1897), transcrisă în simbolică teoriei electronice, duce la formula III, cu un orbital

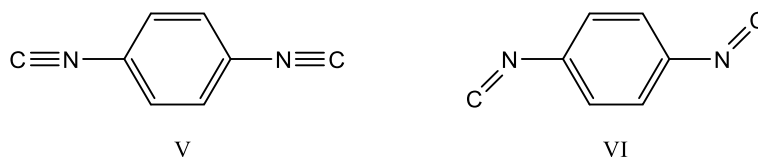
neocupat la carbon. Este foarte plauzibil ca electronii neparticipanți de la atomul de azot să formeze o legătură coordinativă intramoleculară cu carbonul vecin, așa cum se arată în formula IV.



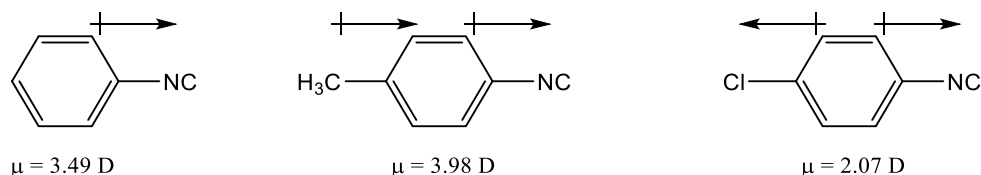
Rezultatele măsurătorilor fizice confirmă această structură din urmă.

Prin metoda spectrelor de microunde s-a găsit, la  $\text{CH}_2\text{—NC}$ , că molecula este liniară; structura III cere o moleculă angulară. Distanța  $\text{CH}_2\text{—N}$  a fost găsită de (numai) 1, 427 Å, iar distanța  $\text{N—C}$  de 1, 167 Å. Această din urmă valoare indică triplă legătură (de ex. distanța  $\text{CN}$  din  $\text{CH}_3\text{CN}$  este 1, 157 Å v. tabela, p. 86). Distanțele  $\text{C—H}$ , din grupa  $\text{CH}_2$  au valoarea normală de 1,094 Å; unghiurile  $\text{HCH}$  sunt de  $109^\circ 8'$  (A. P. Cox și colab., 1958). Spectrele Raman ale izonitrililor conțin o frecvență la aprox.  $2150\text{ cm}^{-1}$ , caracteristică pentru tripla legătură.

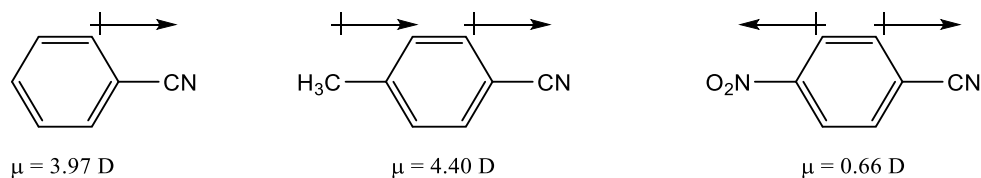
Măsurarea momentelor electrice la izonitrili a dus la rezultate concludente. S-a găsit că p-fenilendiizonitrilul are momentul electric zero. Compusul acesta are deci formula V, cu grupe  $\text{NC}$  liniare, căci dacă ar avea structura VI, cu grupe  $\text{NC}$  angulare, ar trebui să aibă un moment electric diferit de zero (la fel ca hidrochinona, v. p. 111):



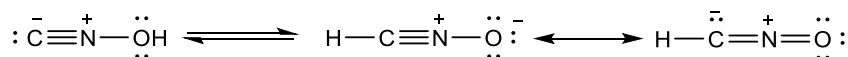
S-a determinat sensul momentului electric al grupe  $\text{NC}$ , printr-o metodă al cărei principiu a fost expus înainte (p. 111). Comparând momentul electric al fenilizonitrilului cu momentele unor derivați ai săi substituiți în *para*, cu grupe al căror moment electric este cunoscut, se constată că grupa  $\text{NC}$  are un moment electric de sens opus cu grupa metil și de același sens cu atomul de clor.



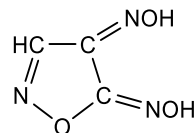
Urmează de aici că polul negativ al grupe  $\text{NC}$ , din izonitrili, este la carbon, iar polul pozitiv la azot, în concordanță cu prevederea teoriei electronice (formula IV). Dimpotrivă, la grupa  $\text{CN}$  din nitrili, azotul este mai negativ decât carbonul:



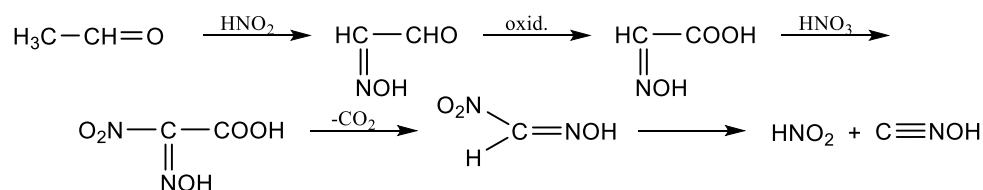
**Acidul fulminic**,  $\text{HONC}$ , izomer cu acidul cianic, poate fi considerat ca oxima oxidului de carbon. Prin analogie cu cele spuse mai sus, privitor la structura izonitrililor, se admite pentru acidul fulminic structura:



În stare liberă, acidul fulminic este extrem de nestabil. El nu se poate obține din sărurile sale decât în soluție, la temperatură joasă. Mirosul său se aseamănă cu al acidului cianhidric și este la fel de toxic. După scurtă vreme se polimerizează dând, alături de alți compuși, *acidul fulminuric*,  $(\text{HONC})_3$ , cu structura:

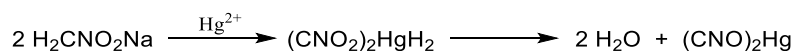


Dintre sărurile acidului fulminic, cea mai ușor accesibilă și mai bine studiată este *fulminatul de mercur*, care se prepară prin tratarea unei soluții de mercur, într-un exces de acid azotic, cu alcool etilic. Amestecul se încălzește de la sine, până la fierbere, și depune fulminatul de mercur cristalin (Howard, 1799). Mecanismul complicat al acestei reacții este următorul: întâi se oxidează alcoolul, trecând în acetaldehidă. Acidul azotos din soluție nitrozează, în faza a doua, aldehida (v. p. 712), transformând-o în izonitrozoacetaldehidă (monoxima glioxalului). Prin oxidare, aceasta trece apoi în oxima acidului glioxilic ( $\text{OHC}-\text{COOH}$ ). Faza următoare comportă o nitrare și o decarboxilare, care duc la acidul metannitrolic. Scindarea acestui produs din urmă, în acid azotos și în acid fulminic, respectiv în sarea mercurică a acestuia, termină procesul (H. Wieland):



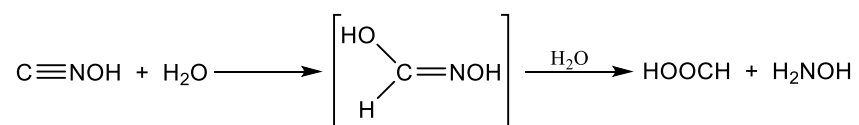
Dacă, în loc să se pornească de la alcool, se tratează, în modul arătat, unul dintre produșii intermediari numiți, de ex. oxima acidului glioxilic sau acidul metannitrolic (care se poate obține din aci-nitrometan și acid azotos, p. 544), se ajunge la același rezultat, fulminatul de mercur. Aceasta constituie o dovadă pentru exactitatea mecanismului admis.

O altă metodă de preparare a fulminatului de mercur, interesantă prin simplitatea ei, constă în tratarea nitrometanului sodat, cu o sare mercurică. Sarea mercurică a nitrometanului, formată intermediar, elimină spontan apă:



Printre reacțiile acidului fulminic, hidroliza cu acizi este importantă pentru stabilirea structurii. Prin tratarea fulminatului de mercur cu acid clorhidric concentrat se obține hidroxilamină și acid formic. Reacția aceasta confirmă interpretarea structurii acidului fulminic,

ca o oximă a oxidului de carbon (v. reacția analoagă a izonitrililor, p. 874):



Hidrogenarea blândă a acidului fulminic duce la acidul cianhidric:



Prin adiția acidului azotos se formează acidul metannitrolic, inversându-se reacția de formare, descrisă mai sus.

Fulminatul de mercur,  $(\text{CNO})_2\text{Hg} \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ , explodează la încălzire și lovire. Se întrebuințează ca exploziv inițial, pentru a provoca explozia altor explozivi mai puțin sensibili la lovire, cum este trotilul, sau pentru aprinderea pulberii.

## INDEX ALFABETIC

(Semnul \* indică menționarea unei substanțe într-o tabelă; litera u. = vezi și paginile următoare.  
Cifrele tipărite gros indică pagina unde substanța respectivă este studiată amănunțit. Pentru clasele de compuși și reacțiile generale vezi și cuprinsul).



- Absorbția luminii 90  
 Accelerare sinartetică 478, 479, 737  
 Acceleratori de vulcanizare 858, 872  
 Acceptor de electroni 48  
 Acenaften 326\*, 352, 754  
 Acenaftenchinonă 352  
 Acene 365  
 Acetaldehidă 132, 211, 287, 433, 452, 460, 488, 518, **657**, 663, 671\*, **709**, 724  
 — acetal 288  
 — acetat 288, 791  
 — oxidare 751, 791  
 — polimerizare 707  
 Acetaldehid-amoniac 692  
 Acetaldoximă 730  
 Acetali 288, 674, 796, 848  
 — fosfatidici 816  
 — interni 688  
 Acetamidă 721, **826**, 854  
 Acetanhidridă, v. Anhidridă acetică  
 Acetanilidă 554, 562, 567, 569, **573**, 721  
 Acetat de aluminiu 751  
 — — amil 798, 802  
 — — benzil 802  
 — — *n*-butil 802  
 — — *tert*-butil 801  
 — — calciu 664, 751  
 — — diazobenzen 603, 606  
 — — etil 151, 212\*, 717, 721, 796, **802**  
 — — izopropenil 722  
 — — mercur-benzen 657  
 — — metil 161, 796\*  
 — — plumb 375  
 — — *n*-propil 796\*  
 — — sodiu 751  
 — — trifenilmetil 800  
 — — vinil 265, 268\*, 273, 288, 463, 607, 791  
 Acetilacetona 717  
 p-Acetilamino-  
 benzaldehidă, tiosemicarbazona 861  
 Acetilare, agent de, v. Agenți de acilare  
 —, reacții de, v. Reacții de acetilare  
 Acetil-benzaldoxime 732  
 Acetil-benzilamină 830  
 Acetilciclohexenă 687  
 Acetil-coenzimă A 813  
 Acetilenă 14, 71, 156\*, 224, **284u.**, 236\* **291**, 302, 313, 663, 710, 844  
 —, adiții la 656, 663  
 —, halogenare 420  
 —, polaritatea legăturii 105  
 —, polimerizare 289, 329  
 Acetilenă-d<sub>2</sub> 414  
 Acetilendiolat de potasiu 500  
 Acetilene 99\*, **284u.**, 615, 616, 646  
 —, reacții cu 420, 663, 781, 785  
 Acetilfenetidină 573  
 2-Acetilhidrindona 718  
 Acetilură cuproasă 290  
 Acetilură de argint 290  
 — — calciu, v. Carbură de calciu  
 — — sodiu 289  
 — disodică 290  
 Acetiluree 854  
 Acetiluri **290**, 640, 687  
 Acetiminno-etil-eter 834  
 Acetina 802  
 Aceto-acetil-coenzimă A 813  
 Acetofenonă 120\*, 288, **662**, 666, 671\*, **711**, 717  
 Acetona 89, 192, 210u., 212\*, 292, 329, 374, 444, 451, 490, 556, 664, 671\*, **710**, 717, 719  
 —, cianhidrină 777  
 Acetonil-acetona 718  
 Acetonimină 556  
 Acetonitril 113, 326\*, 503, 838, **840**  
 Acetonoximă 730  
 Acetoxianisol 381  
 Acetoxiciclohexenă 260  
 Acid 197, **201u.**, 216, v. și Acizi  
 — abietic 358, 820  
 — acelaic 710, 756\*  
 — —, semialdehidă 780  
 — acetic 118\*, 208u., 451, 738, 742, 743\*, 747\*, **751**, 814  
 — — activat, v. Acetil-coenzimă A  
 — — glacial 751  
 — —, piroliză 719  
 — —, ureidă, v. Acetiluree  
 — acetilacetic 812, 813  
 — —, esteri 723  
 — acetilencarboxilic, v. Acid propiolic  
 Acid acetilendicarboxilic 785  
 — —, ester 299  
 — β-acetilglutaric 766  
 — aconitic 766  
 — acrilic 298, 646, 726, 770, **776**  
 — adipic 232, 665, 754, 756\*, 757u., 763, **766**, 772, 831  
 — alocinamic 778  
 — alofanic 855  
 — —, esteri 849, 862  
 — aminoacetic, ester 611  
 — o-aminobenzoic, v. Acid antranilic  
 — ε-aminocapronic 734  
 — *p*-aminofenilarsonic, v. Acid arsanilic  
 — o-anilinsulfonic 571  
 — *p*-anilinsulfonic, v. Acid sulfanilic

- antranilic 831
- arahic 743\*, 753, 805\*, 807
- arahidonic 806\*, 827
- arsanilic 629
- arsinic 627
- arsonic 627
- azotic, structură 50
- behenic 743\*, 805\*, 808
- benzen-carboxilic, v. Acid benzoic
- benzen-m-dicarboxilic, v. Acid izoftalic
- benzen-o-dicarboxilic, v. Acid ftalic
- benzen-p-dicarboxilic, v. Acid tereftalic
- *m*-benzendisulfonic 498, 530
- benzen-hexacarboxilic, v. Acid melitic
- benzensulfonic 522
- benzensulfon-hidroxamic 708
- benzensulfonic 304, 522, 528u., **531**
- —, sare de sodiu 489
- benzen-l, 2, 3, 4-tetracarboxilic, v. prehnitic
- benzen-l, 3, 5-tricarboxilic, v. Acid trimesic
- benzen-l, 3, 5-trisulfonic 530
- benzilic 714
- benzofenon-o-carboxilic 792
- benzoic 304, 662, 698, 700, 739, 740, 742, 743\*, 747\*, **753**
- —, sare de potasiu 755
- benzoilformic, anilidă 734
- $\beta$ -benzoilpropionic 792
- bifenil-carboxilic 355
- *o*, *o'*-bifenil-dicarboxilic 37, 354, 665, 754
- brasidic 781
- *m*-brombenzoic 753
- bromdietilacetic, ureidă 854
- Acid  $\alpha$ -bromglutaric, ester 767
- bromizobutiric, bromură 720
- bromizovalerianic, ureidă 854
- bromsuccinic 783
- butadien-dicarboxilic, v. Acid fulgenic
- butiric 12, 738, 743\*, 747\*, **752**, 805\*, 808, 813
- cacodilic 628
- caprilic 743\*, 747\*, 752, 805\*
- caprinic 743\*, 752, 805\*
- capronic 743\*, 747\*, 752, 805\*, 813
- carbamic 848, 861, 862
- —, amidină, v. Guanidină
- —, ester, v. Uretani
- carbonic 845
- —, amide 848
- —, cloruri 849
- —, derivați 845u.
- —, diamidă, v. Uree
- —, diazidă, v. Carbazidă
- —, dihidrazidă, v. Carbohidrazidă
- —, ester, 847
- —, hidrazide 855
- —, imide 861
- —, nitrili 861
- cerotic 803
- cianacetic 754
- cianhidric 675, **840**, 866, 877
- cianic 849, 851u., 861, **862**
- —, derivați alchilați 863
- —, halogenuri 864
- —, polimeri 869
- cianuric 842, 862, **869**, 870
- —, ester, **863**, 870
- ciclobutan-carboxilic 231, 829
- ciclobutan-dicarboxilic 231, 765
- ciclobutan-tetracarboxilic 314
- cicloheptatrien-carboxilic 307, 321
- ciclohexan-carboxilic 743\*
- ciclohexan-l, 2-dicarboxilic 768
- ciclohexan-l, 3-dicarboxilic 759, 768
- ciclohexan-l, 4-dicarboxilic 44, 767, 773
- ciclohexanon-4-carboxilic, oximă 732
- ciclohexen-carboxilic 776
- ciclohexilidenacetic 249
- ciclopentan-carboxilic 743\*, 753
- ciclopentilacetic 753
- ciclopropan-carboxilic 764
- ciclopropan-1, 1-dicarboxilic, ester 231, 764
- ciclopropan-1, 2-dicarboxilic, ester 616
- Acid ciclopropan-1, 1, 2, 2-tetracarboxilic 767
- cinamic 234, 249, **685**, 771u., **778**
- cinamic, amidă 829
- citric 738, 766, 813
- cloracetic 379, 437, 539, 721, 754
- $\alpha$ -clorbutiric 770
- 6-clordifenil-2, 2'-dicarboxilic 37
- cloroformic 861
- $\alpha$ -clorpropionic 770
- $\beta$ -clorpropionic 770
- crotonic 686, 729, 770, 774u., **777**
- cumaric 779
- de chaulmoogra 783
- — hydnocarpus 783
- — matricaria, ester 786
- diacetilen-carboxilic 786
- diacetilen-dicarboxilic 786
- diazobenzensulfonic 598
- 2, 5-dibromadipic 785
- dibrommalonic 761
- dicloracetic 211
- 6, 6'-diclordifenic 37
- diclorsuccinic 378

- difenic 37, 354, 665, 754
- difenilarsinic 628
- difenilfosfinic 624
- dihidromucic 297
- dihidromuconic 772
- dihidrotereftalic 773
- dihidroxisuccinic, v. Acid tarttric
- dimetilarsinic 628
- 2, 3-dimetilciclopentilacetic 753
- 3, 5-dinitrobenzoic 614
- 6, 6'-dinitrodifenic 37
- ditioacetic 825
- ditiocarbamic 857
- —, esteri, v. Ditiouretani
- ditiolcarbonic 856
- docosaheptaenoic 806\*, 808
- dodecenoic 806\*
- dotriacontanoic 804
- eicosenoic 806\*
- elaeostearic 782, 806\*, 808
- elaidic 780
- erucic 781, 806\*, 807
- etan-nitrolic 544
- etanoic, v. Acid acetic
- etansulfonic 533
- etan-tetracarboxilic, ester 762
- etilcinamic 685
- etilensulfonic 533
- 3-etilpentanoic 753
- etilxantogenic 857
- etionic 533
- Acid 9-fenantren-carboxilic 604
- fenantren-1, 2-dicarboxilic, anhidridă 356
- fenilacetic 604, 740, 743\*, 840
- fenilacrilic, v. Acid cinamic
- $\alpha$ -fenil-*o*-aminocinamic 604
- fenilarsonic 602, 628
- fenilboronic 633
- $\beta$ -fenilbutiric 775
- $\gamma$ -fenilbutiric 667, 792
- $\delta$ -fenilcapronic 775
- fenilfosfonic 622, 624
- fenilmetanoic, v. Acid benzoic
- fenilpropiolic 778
- $\beta$ -fenilpropionic 667, 778
- fenilsuccinic 774
- fenilsulfamic 571
- fenol-*o*-sulfonic 498
- fluoracetic 437
- fluor-clor-brom-acetic 26
- fluoroboric 48, 337, 339
- formic 204\*, 207\*, 428, 700, 742, 743\*, 745, 747\*. 750, 758, 842, 874
- formilacetic 717
- fosforos, esteri 425
- ftalic 341, 348, 351, 554, 754, 756\*, 769, 803
- —, monoamidă 831
- —, monoester 792
- —, sare de potasiu 755
- ftioic 782
- fulgenic 686
- fulminic 873, 875u.
- fulminuric 876
- fumaric 43, 109, 777, 783
- gadoleic, v. Acid eicosenoic
- glicerin-boric 461
- glicerin-fosforic 505, 815
- glicolic 459, 713
- glioxilic 459
- glutaric 232, 756\*, 757, 758, 763, 765
- hemimelitic 754, 756\*
- heptadecanoic 752
- hexacosanoic 804
- hexahidroizoftalic 759, 768
- hexahidrotereftalic 44, 767, 773
- hexenoic 775, 776
- hidratropic, amidă 830
- hidrazin-carboxilic 855
- —, amidă, v. Semicarbazidă
- 2-hidrinden-carboxilic 764
- hidrocinamic 667, 772, 778
- hidroxiciclopentan-carboxilic 714
- *trans-o*-hidroxicinamic, v. Acid cumaric
- hidroxi-difenilacetic, v. Acid benzilic
- 2-hidroxietilsulfonic 517
- *p*-hidroxifenilarsonic 629
- hidroxilfluoren-carboxilic 714
- *o*-hidroximetilbenzoic, lactonă, v. Ftalidă
- *p*-hidroxi-*m*-nitrofenilarsonic 629
- $\alpha$ -hidroxipropionic, v. Acid lactic
- $\beta$ -hidroxipropionic 770
- hiporodanos 866
- imido-dicarboxilic 854
- —, diamidă, v. Biuret
- —, dinitril, v. Dicianimidă
- —, monoamidă, v. Acid alofanic
- iodhidric, reduceri cu 224, 237
- isetionic 517, 533, 823
- izobutan-carboxilic 743\*, 752, 805
- izobutilmalonic 645
- izobutiric 12, 379, 743\*, 752, 777
- izocapronic 645
- izocianic 861, 862
- —, esteri 829, 863, 874
- izocianuric 869
- —, esteri **884**, 870
- izocrotonic 777
- izoftalic 341, 754, 756\*, 789
- —, sare de potasiu 755

- izotiocianic 861, 866
- —, esteri 866
- izovalerianic 743\*, 752, 805
- lactic 25, 26, 675, 713, 738, 776
- lactobacilic 753
- lauric 743\*, 752, 805\*, 807
- lecanoric 462
- licanic 806\*
- lignoceric 805\*, 807
- linolenic 782, 806\*, 807
- linolic 781, 782, 806\*, 806u., 814
- maleic 43, 109, 783, 803
- malic 738, 783
- —, acetat 798
- malonic 754, 756\*, 758, 761, 777, 780, 785
- —, condensări cu 686
- mandelic 675
- melitic 756\*, 769
- mesitoic 801
- metacrilic 777, 778
- metan-carboditionic, v. Acid ditioacetic
- metan -carbotiolic, v. Acid tioacetic
- metan-carboxilic, v. Acid acetic
- metan-nitrolitic 876
- metanoic, v. Acid formic
- metan-tetracarboxilic 107
- metilacrilic, v. Acid metacrilic
- metilamino-etansulfonic 823
- metilarsonic 627
- 3-metilbutanoic, v. Acid izovalerianic
- $\alpha$ -metilbutiric 763
- *p*-metilciclohexan-carboxilic 753
- metilciclohexilidenacetic 36
- metilciclopentan-carboxilic 753
- 3-metilciclopentilacetic 753
- metiletilacetic 743\*, 752
- metiletilmalonic 763
- $\beta$ -metilglutaric 774
- 5-metilhexanoic 753
- metilmalonic 763
- metilparaconic 686
- 4-metilpentanoic 753
- $\beta$ -metilvinilacetic 774
- micolipenic 782
- miristic 741, 743\*, 805\*, 807, 814
- monoperftalic 255
- muconic 297, 772, 785
- naftalic 352, 754
- naftalinbutiric 355
- *peri*-naftalin-dicarboxilic 352, 754
- $\alpha$ -naftalinsulfonic 350, 489, 530
- $\beta$ -naftalinsulfonic 489, 530
- 1-naftilamino-4-sulfonic, v. Acid naftionic
- naftionic 567
- $\alpha$ -naftoic 743\*
- $\beta$ -naftoic 743\*
- 1-naftol-3-sulfonic 610
- nitrilo-tricarboxilic, ester 855
- nitroacetic 539, 761
- *m*-nitrobenzoic 753
- 6-nitrodifenic 37
- 3-nitroftalic 349
- octacosanoic 804
- 9, 12-octadecadienoic, v. Acid linolic
- 9, 11, 13-octadecatrienoic, v. Acid elaeo-  
stearic
- 9, 12, 15-octadecatrienoic, v. Acid lino-  
lenic
- *cis*-6-octadecenoic, v. Acid petroselic
- 9-octadecenoic 780
- *trans*-11-octadecenoic 781
- 2-octan-carboxilic 640
- oenantic 743\*, 747\*
- oleic 738, 775, 780, 781, 806u., 814
- —, esteri 823
- ortocarboxilic 845
- oxalic 204\*, 459, 738, 756\*, 758, 760, 843
- —, dianilidă 735
- —, forme cristaline 756
- Acid oxalilacetic 813
- oxamic 830
- palmitic 249, 444, 738, 743\*, 752, 753,  
775, 805\*, 806, 808, 809, 814
- —, esteri 804
- palmitoleic 806\*, 806u., 814
- pelargonic 743\*, 752, 780
- pentanoic, v. Acid valerianic
- $\beta$ ,  $\gamma$ -pentenoic 774
- peracetic 255, 698, 794
- perbenzoic 255, 699, 794
- performic 256
- periodic, oxidare cu 459
- petroselic 781, 786, 306\*. 807
- picric 493
- pimelic 232, 710, 756\*, 757u., 763
- pirolignos 451, 751
- pivalic 743\*
- —, esteri 799
- polifosforic 331
- prehnitic 819
- propan-tetracarboxilic 767
- —, ester 763
- propargilic, v. Acid propiolic
- propiolic 786
- propionic 428, 742, 743\*, 747\*, 752, 763
- ricinoleic 709, 806\*, 808
- rodanhidric, v. Acid tiocianic
- sebacic 756\*, 757, 766
- sorbic 771, 772, 780
- spiroheptan-dicarboxilic 36

- stearic 738, 739, 741, 743\*, 744, 752, 753, 780, 782, 805\*, 807u., 814
- stearolic 781
- sterculic 783
- suberic 710, 756\*
- succinic 686, 754, 756\*, 758, 764, 765, 784
- —, ester 458
- sulfanilic 567, 571
- o-sulfobenzoic, imidă, v. Zaharină
- —, sulfonamidă 831
- sulfocianic, v. Acid tiocianic
- sulfoleic 822
- sulfuricinoleic 822
- sulfosuccinic, esteri 822, 823
- tartric 786
- tartric 23, 32, 33\*, 767
- mezo-tartric 32, 767
- —, conformații 33
- tereftalic 341, 754, 755, 756\*, 769, 772
- tetraacetilen-dicarboxilic 786
- tetracosanoic 804
- Acid tetradecenoic 806\*
- tetrafenilsuccinic 648
- tetrahidroxilic, anhidridă 298
- tetrahidrotereftalic 773
- tetrametilsuccinic 379
- tetratriacontanoic 804
- tioacetic 824
- tiocarbamic 857
- tiocarbonic 861
- tiocianic 861, 865
- —, derivați alchilați 866
- tiocianuric, esteri 866
- tiolcarbonic 856
- tioltioncarbonic 856
- —, monoesteri, v. Acizi xantogenici
- tioncarbonic 856
- o-toluensulfonic 530
- p-toluensulfonic 530
- *m*-toluic 743\*
- *o*-toluic 743\*
- p-toluic 743\*, 755
- traumatic 785
- triacontanoic 804
- tricarbolic 766
- $\gamma$ -triclorcrotonic 777
- triclorometansulfonic 856
- trihidroxiglutaric, configurație 34
- —, stereoisomeri 35
- trimelitic 754, 756\*
- trimesic 754, 756\*, 786
- trimetilacetic, v. Acid pivalic
- 2, 4, 6-trimetilbenzoic, v. Acid mesitoic
- 2, 2, 6-trimetilciclohexan-carboxilic 753
- 1, 2, 2-trimetilciclopentan-carboxilic 753
- tritiocarbonic 856
- tuberculostearic 783
- undecilenic 709, 773
- vaccenic 781
- valerianic 26, 743\*, 747\*
- vinilacetic 774, 777
- Aciditate, constantă de 202u., 204\*, 491, 746u., 757, 771\*
- , exponent de 203, 212\*, 747
- , funcție de 206, 735
- , indice de 811
- Acidoliză, v. Reacții de acidoliză
- Acilare, v. Reacții de acilare
- Aciloina 233, 458, 687
- Acizi N-alchil-ditiocarbamici 858
- alchil-fosfonici 624
- alchil-sulfonici 866
- anionici 202
- Acizi antracensulfonici 362
- aril-fosfonici 624
- aromatici, amide 849
- —, cloruri acide 667
- arsonici 602, 626
- arsonoși 627
- boronici 633
- carboditionici 787, 825
- carbotiolici 787, 824
- carbotionici 787
- carboxilici 211, 288, 445, 544, 614, 617, 644, 663, 685, 698, 721, 738u., 788, 828, 838
- —, azide 837
- —  $\alpha$ -bromurați, cloruri 720
- —, decarboxilare 225, 758
- —, degradare Schmidt 838
- —, derivați funcționali 787u.
- —, — sulfurați 824
- —, hidrazide 837
- —, reacții de identificare 749
- — terțiari, sinteză 741
- cationici 202
- $\beta$ -cetonici 232, 812
- ciclobutan-tetracarboxilici 314
- ciclohexan-carboxilici 743\*
- ciclohexan-dicarboxilici 767
- 1, 2-ciclopropan-dicarboxilici 767
- cinamici 778, 779
- cu dublă legătură, v. Acizi nesaturați
- — triplă legătură 785
- dialchil-tiofosforici 506
- diazobenzensulfonici 598
- dibromhidrocinamici 778
- dibromstearici 780
- dicarboxilici 232, 664, 665, 754u., 756\*, 758

- — aromatici 769u.
- difenilciclobutan-dicarboxilici 234, 779
- din grăsimi 780u., 805u., 805\*
- — petrol 753
- fără sarcină 202
- fenantrensulfonici 356
- fenolsulfonici 493
- fosfinici 622u.
- fosfonici 623, 624
- ftalici 754
- glicerinfosforici 505, 815
- grași 741, 805\*
- hidroxicarboxilici 543, 708, 787, 797, 835
- hidroxicarboxilici 735, 787, 835
- —, cloruri 836
- —, esteri 836
- hidroxi- $\beta$ -sulfonici 533
- Lewis 194, **216**, 274, v. și Catalizatori electrofili
- monocarboxilici 739u., 743\*, 803
- naftalin-carboxilici 649
- naftalinsulfonici 529
- naftenici 753
- —, săruri 740, 753, 769
- nesaturați 770u., 806\*, 819
- — aromatici 778u.
- — dicarboxilici 783
- — din grăsimi 780u.
- *o*-nitrocinamici 779
- nitrolici 544, 545
- nitronici, v. *aci*-Nitro-derivați
- policarboxilici 756\*, 766
- — aromatici 769u.
- — saturați 754u.
- polienici 780
- "principali" 807
- protici 216, 275
- "secundari" 807
- slabi 206
- sulfinici 522, 527
- sulfonici 211, 522, 823
- — alifatici 533u.
- — aromatici 528u.
- tari 206
- tiocarbonici 856
- —, esteri 857
- truxilici 779
- truxinici 779
- xantogenici 857
- Acridină 326\*
- Acrilat de etil 265
- — metil 268\*, 276
- Acrilonitril 265, 268\*, 273, 276, 776, 844
- Acroleină 265, 298, 456, 724, 726u., 728, 770
- Activitate 149, 150
- Activitate, coeficient de 205
- optică 23u.
- Adalină 854
- Adamantan 246
- Adsorbție activată 217
- chimică 217
- fizică 217
- Aducți cu uree 852
- — tiouree 859
- dien 298u., 300, 316, v. și Sinteze dien "Aerosoli" 823
- Agenți cation-activi 823
- cu activitate superficială 822u.
- de acilare 666, 721u., 789u., 825, v. și Reacții de acilare
- Agenți cation-activi de alchilare 401, 504, 510, 532, v. și Reacții de alchilare
- — fenilare 440
- — nitrozare 505
- — udare 822u.
- — — anionici 822
- — — cationici 823
- — — neionici 824
- Alcani 106, 282u., 327, 401, 404, 409, 623, 655, 670, 804
- , călduri de ardere 130\*
- , constante fizice 227\*
- , dehidrogenare 249
- , halogenare 418u., 422, 437
- , nitrare 536
- , oxidare 661, 739
- , piroliză 403u., 406
- , solubilitate 147
- , transpoziții 470
- Alchene 157, 247u., 299, 331, 401, 406, 450, **575**, 577, 615, 632, **644**, 654, 669, 688
- , adiții la 198u., 379, 395, 400, 423, 647, 648, 650, 656, 668, 722, 795
- , carbonilare 741
- , călduri de ardere 130\*
- , — — hidrogenare 137\*
- , complecși  $\pi$  253, 659
- , constante fizice 250\*
- , frecvențe în IR 99\*
- , halogenare 419
- , hidroborare 443
- , hidroformilare 670
- , izomerizare 484
- , polimerizare 262u., 277
- , sinteza Ciugaev 857
- — Wittig 625
- Alchidali 803
- Alchil-acetilene 290
- N-Alchil-amide 612

- N-Alchil-amine 554  
 N-Alchil-aniline 554  
 Alchilare, v. Reacții de alchilare  
 Alchil-aril-sulfonați 823  
 Alchil-carbodiimide 869  
 Alchil-cianamide 860, 868  
 Alchil-clorfosfine 623  
 Alchil-clorsilani 631  
 Alchil-diclorarsine 627  
 Alchil-etoxisilani 630  
 Alchil-fenoli 270  
 O-Alchil-fenoli, transpoziții 512  
 Alchil-fosfine 622  
 Alchil-guanidine 872  
 Alchil-izouree 854  
 N-Alchil-oxime 731  
 Alchil-senevoli 867  
 Alchil-triclorsilani 631  
 Alchil-uree 612, 853, 860, 864, 868  
 Alchil-uretani 612, 849  
 Alchil-xantogenați 857  
 Alchine, v. Acetilene  
 Alcool alilic 428, **454**, 456, 518, 771  
 — n-amilic 130\*, 446\*, 454  
 — amilic optic activ 26, 446\*, **454**  
 — — terțiar 442, 446\*, **454**  
 — benzilic 428, 444, 446\*, 454, 508, 700  
 — n-butilic 11, 130\*, 248, 446\*, **453**, 709, 729  
 — sec-butilic 11, 446\*, 453  
 — *terț*-butilic 12, 212\*, 442, 446\*, 453  
 — cetilic 148, **444**, 446\*, 804  
 — cinamilic 486, 725  
 — crotilic 486, 701  
 — „de cristalizare” 447  
 — 1,1-difeniletlic 396  
 — etilic, v. Etanol  
 — fenilalilic 486  
 — feniletlic 455, 518  
 — hexadecilic 148, 444, 446\*, 804  
 — *o*-hidroxibenzilic 689  
 — *p*-hidroxibenzilic 689  
 — —, senevol 867  
 — izoamilic 248, 446\*  
 — — de fermentație 454  
 — izobutilic 12, 446\*, 453  
 — izohexilic 454  
 — izopropilic 247, 442, 446\*, 450, 452, 701  
 — melisilic 803  
 — metilic, v. Metanol  
 — miricilic 803  
 — neopentilic 395, 446\*, 468, 799  
 — octadecilic 444, 446\*  
 — —, sulfat 823  
 — oleic 804  
 — pinacolic 468  
 — polivinilic 463  
 — propargilic 291, 454  
 — *n*-propilic 14, 130\*, 446\*, 453  
 — vinilic 460, 488  
 Alcoolați, v. Alcoxizi  
 Alcooli 147, 288, 331, 428, 441u., 518, 643, 674, 794, 797, 849, 854, 862  
 — acetilenici 290, 294, 687  
 — alilici, esteri 799  
 — —, izomerizare 486  
 — , călduri de ardere 130\*  
 — , constante de aciditate 449, 748  
 — , constante fizice 446\*  
 Alcooli dihidroxilici 455u.  
 — , frecvențe în IR 99\*  
 — , halogenare 425  
 — monohidroxilici 442u., 794u., 803  
 — polihidroxilici 455u.  
 — terțari 135, 664, 788, 797, 801  
 — —, carbonilare 741  
 Alcooliză 187  
 Alcoolmetre 453  
 Alcoxisilani 631  
 Alcoxizi 443, 461, 507, 643  
 — de aluminiu 701  
 Aldazine 695  
 Aldehidă acetică, v. Acetaldehidă  
 — acetilacetică, v. Formilacetonă  
 — acrilică, v. Acroleină  
 — butirică 112, 670, 671\*, 729  
 — cinamică 680, 724u., 727, 723  
 —  $\beta$ -clorpropionică 770  
 — crotonică 112, 453, 673, 679, 701, 709, 724u., 727, 729, 771, 780  
 — "din frunze" 729  
 — formică, v. Formaldehidă  
 — *o*-ftalică, v. Ftalaldehidă  
 — glicolică 459  
 — glutarică 729  
 — izobutirică 670, 671\*, 679  
 — izoftalică 719  
 — palmitică 816  
 — pelargonică 780  
 — piruvică, v. Metilglioxal  
 — propargilică 729  
 — propionică 518, 670, 671\*  
 — sorbică 679  
 — stearică 816  
 — tereftalică 321, 719  
 — tiglică 724  
 — *p*-toluică 667, 671\*  
 Aldehyde 256, 428, 443, 445, 451, 460, 543, 565, 583, 589, 614, 625, 666u., 665 788, 829

- acetali 674
- , acetăți 675
- aromatice 839
- —, autoxidare 793
- , constante fizice 671\*
- nesaturate, acetali 727
- —, oxidare 740, 770
- polienice 780
- , polimerizare 704u.
- , reacții 652u.
- , — de recunoaștere 707
- , — specifice 697u.
- , transpoziții 472
- Alder*, regula adității *endo* 300
- Aldimine 556, 565, 692
- Aldo-cetene 721
- Aldol 677, 678, 684
- Aldoxime 695, 730u., 836
- Aldrin 303
- Alenă 35, 292
- Alene 234
- , izomerie 35u., 786
- Alicină 526
- Aliină 526
- Alilbenzen 329
- , transpoziție 485
- Alil-fenoli 513
- Alilsenevol 867
- Alil-sodiu 650
- Alofanamidă, v. Biuret
- Aluminiu, derivați organici, v. Derivați organo-aluminici
- , halogenuri de 48
- Amelidă 870
- Amelină 870
- Amestecuri azeotropice 147, 452
- Amfioni 257, 616, 816
- Amide 72, 532, 563, 617, 666, 749, 787, 788, 797, 825u., 832, 838, 839
- , degradarea Hofmann 829
- , reducere 556
- substituite 733, 787, 788, 826
- Amidine 787, 834
- Amidon 452, 814
- Amidoxime 787, 837, 839
- Amidură de sodiu 841
- Amigdalină 709
- Amilază 452
- Amilenă 442, 454
- Amil-sodiu 276, 646
- Amine 534, 552u., 692, 828u., 846, 847, 853, 858, 859, 862, 864, 865, 872, 874
- acilate 787, 826, 867
- alifatic 559\*, 703
- aromatice 559\*, 593u., 608
- —, cuplare 608
- , bazicitate 560, 561\*
- $\alpha,\beta$ -nesaturate, v. Enamine
- primare 489, 540, 696, 730, 837u., 863, 866, 873
- —, alifatic 444
- —, desaminare 471
- —, diazotare 593u.
- secundare 694
- terțiare 641
- —, stereochemia 580
- Amino-acizi 734
- Amino-alcooli, desaminare pinacolică 473
- p*-Aminoazobenzen 608, 609, 620
- p*-Aminofenetol, v. Fenetidină
- p*-Aminofenol 541, 551, 570, 619
- Aminoguanidină 872
- Aminostilben 604
- Aminoxizi 566
- , descompunere termică 577
- , săruri 580
- Amoniac 208, 561\*
- Amoniu cuaternar liber 591
- Analiză conformațională 20
- elementară 5
- *Andrusov*, procedeul 841
- Anetol 514
- Angeli-Rimini*, reacția 708
- Angeli-Thiele*, formula 611
- Anhidridă acetică 211, 675, 721, 722, 751, 789, **791**
- benzoică 791
- ftalică 769, 792
- glutarică 758
- maleică 43, 273, 298, 355, 729, 769, 783, **792**
- succinică 758, 792
- Anhidride 562, 667, 759, 787, **789u.**, 794, 795, 847
- interne 758, 791
- macromoleculare 759, 768
- mixte 790
- Anhidro-formaldehidanilină 694
- Anili 694
- Anilide 749
- Anilină 112, 212\*, 326\*, 489, 499, 540, 553, 554, 559\*, 561\*, **572**, 586, 588, 608, 853
- Anion conjugat, v. Anion mezomer
- de carboxilat 747
- mezomer 543
- radical 726 Anioni, v. la Carbanioni
- Anisol 507, 508, 511, 600, 610
- Anisotropie diamagnetică 369
- Antabuse 858
- Antantren 368



- Antifebrină, v. Acetanilidă  
 Antioxidanți 258, 385, 728  
 Antipozi optici 23u., v. și Enantiomeri  
 Antracen 211, 273, 326\*, 338, 369\*, 414, 540  
 —, anioni 648  
 —, diagrama Fourier 82  
 —, fotoxid 362  
 Antrachinonă 211, 360, 361, 792  
 Antranol 501, 502  
 Antronă 501, 502  
 Anulene 322  
 Apă 212\*  
 —, moment electric 105  
 —, produs ionic 203  
 —, reacție de autoprotoliză 202  
 Aptitudini de migrare 474, 483  
 Arabitoli 463 *Arbuzov*, reacția 624  
 Ardere 228  
 — în fluor 436  
 Arginină 871  
 Aril-clorfosfine 623  
 Aril-diclorarsine 627  
 Aril-diclorfosfine 622, 623  
 Aril-nitramine 572, 599  
 Aril-senevoli 867  
 Aril-sulfonați de alchil 801  
 N-Aril-uree 853  
*Arndt-Eistert*, reacția 615, 749  
 Aromatizare 309, 412  
*Arrhenius*, ecuația 167, 168, 175  
 Arsen, combinații organice 626u.  
 Arsine 626  
 —, stereochimia 581  
 Arsinoxizi 627  
 Asfalt 410  
 Asimetrie moleculară 25u.  
 Asistență anchimerică 478, 479, 737  
     Asociație moleculară 143, 144, 447, 458, 641, 745  
 „Atac pe la spate” 189, 476, 737  
 — prin față” 197, 644  
 Atomi atrăgători de electroni 51  
 — „cap de punte” 246, 397  
 — de carbon asimetrice 25u., 30u.  
 — — hidrogen 59, 61  
 — — —, energie de ionizare 53  
 — liberi 179  
 — —, călduri de formare 133  
 Atomi marcați 479  
 — pseudo-asimetrice 34  
 —, raze covalente 86  
 — respingători de electroni 51  
 Atoxil 629  
 Aureomicină 367  
 Autocataliză 213, 259, 700  
 Autoprotoliză, v. Reacții de autoprotoliză  
 Autoxidare, v. Reacții de autoxidare  
*Avogadro*, legea 372  
 —, numărul 103, 124, 170  
 Azide 618, 620, 864  
 — ale acizilor 787, 837  
 — aromatice 602  
 Azine 695, 851  
 Azobenzen 375, 550, 582, 584, 586  
 —, izomeria 584  
 Azo-derivați 534, 608  
 — alifatici 591 u.  
 — aromatici 584u,  
 Azo-dicarboxilat de etil 855  
 Azoizobutironitril 267, 376, 421, 533, 593  
 Azometan 375, 592  
 Azometine 556, 617, 694, 722  
 Azonitrili 375  
 — alifatici 592, 593  
 Azot, configurația atomului 580  
 —, izotopi 414  
 Azoxibenzen 550, 582u.  
 Azoxi-derivați 582u.  
 Azulenă 322  
 Bachelite 690, 709  
*Baeyer*, reactivul 254  
*Baeyer-Villiger*, reacția 474, 673  
*Barbier-Wieland*, degradarea 749  
*Bart*, sinteza 602  
 Bază 201, 216  
 Baze anionice 202  
 — cationice 202  
 — conjugate 202, 204\*  
 — cuaternare de amoniu 560, 574u.  
 — — — fosfoniu 623  
 — de sulfoni 525  
 — fără sarcină 202  
 — Schiff, v. Azometine  
 — Baze slabe 206  
 — tari 206  
 Bazicitate, constantă de 203  
 —, exponent de 203  
 Bazicitatea amidelor 827  
 — amidinelor 835  
 — aminelor 560  
 — arsinelor 626  
 — fosfinelor 622  
 — guanidinei 871  
 — hidrocarburilor aromatice 336  
 — ureei 851  
*Bechamp*, arsenarea 629  
 —, reducerea 572  
*Beckmann*, transpoziția 474, 733, 832  
*Beer*, legea 383, 590  
 Benzalacetonă, v. Benzilidenacetonă

- Benzaldehidă 428, 444, 558, 662, 663, 671\*, 680, 698, 709  
 Benzaldoximă 556, 731  
 Benзамidă 826, 849  
 Benzanilidă 733  
 Benzen 14, 137\*, 146\*, 156\*, 210, 212\*, 273, 288, 302, 303u., 326\*, 342u., 343\*, 369\*, 408, 490, 576, 600  
 — deuterat 416  
 — Dewar 76, 323, 324  
 —, energie de conjugare 138  
 —, hidrocarburi din seria 325u.  
 —, izomeri de valență 323  
 —, orbitali 75  
 —, reacții de adiție 305  
 —, structură 303u.  
 —, structuri limită 76  
 Benzenazoetan 592  
 Bezenazometan 592  
 Benzenazotoluidină 620  
 Benzendiazoacid 380, 596  
 Benzendiazotat de sodiu 596  
 Benzenizodiazozid 596  
 Benzenizodiazotat de sodiu 596  
 Benzensulfonamidă 532  
 Benzensulfonat de metil 532  
 Benzhidrol 347, 444, 446\*, 454, 508  
 Benzidină 586, 588  
 Benzil 648, 712, 714, 734  
 —, dihidrazonă 348, 617  
 Benzil, monohidrazonă 720  
 Benzilamină 556  
 Benzilamine acilate 830  
 Benzildioxime 734  
 Benzilidenacetofenonă 680, **729**  
 Benzilidenacetona 680, 724u., 728  
 Benzilidenanilină 694  
 Benzilidenciclohexanonă 680  
 Benzilidendiacetofenonă 680  
 Benzil-litiu 643  
 Benzilmonoxime 734  
 Benzilpenicilină, structură 84  
 Benzil-sodiu 212, 579, 645, 646  
 Benzimidazol 574  
 Benzin 647  
 Benzină 410u.  
 — reformată 328  
 — sintetică 223, 224  
 1,2-Benzo-antracen 369  
 Benzoat de terț-butil 801  
 — — etil 796\*  
 — — fenil 493  
 — — metil 796\*, 801  
 — — potasiu 755  
 — — sodiu 753  
*p*-Benzochinonă 360, 385, 499, 784  
 Benzociclobutadienă 316, 324  
 Benzofenantren 41  
 Benzofenonă 211, 346, 375, 457, 613, 653, 663, 666, 671\*, 675, 711, 722  
 —, cetazină 617  
 —, hidrazonă 613  
 Benzofenonoximă 733  
 Benzoilacetona 717  
 Benzoilanilină 733  
 Benzoilare, v. Reacții de benzoilare  
 Benzoilfeniluree 735  
 Benzoilformaldehidă, v. Fenilglioxal  
 Benzoilformoină 713  
 Benzoină 347, 458, 703, 712, 713  
 Benzonitril 113, 326\*, 601, 833, 839, 840  
 Benzopirazină 574  
 Benzopiren 369  
 Benzotriazol 574  
 Benzpinacol 457, 460  
 Benzpinacolona 460, 482  
 Benzvalenă 323, 324  
*Bergius*, procedeul 223  
*Berzelius*, teoria electrochimică 78  
 Biciclo[2,2,1]heptadienă 302, 619, 659  
 Biciclo[2,2,1]heptan, v. Norbornan  
 Biciclo[2,2,1]heptenă, v. Norbornenă  
 Biciclo[4,3,0]nonan 245  
 Biciclo[2,2,2]octan 245  
 Biciclo[4,2,0]octa-1,3,5,7-tetraenă, v.  
 Benzociclobutadienă  
 Biciclopropenil 323, 324  
 Bifenil 37, 326\*, **344**, 380, 636, 647, 653  
 —, derivați 603  
 Bifenilen, v. Difenilen  
 4-Bifenilil-metanal 667  
 Biguanid 872  
 Biguanină, v. Paludrină  
 l, l'-Binaftil 39, 345, 368  
*Birch*, reducerea 306  
 Bisantren 368  
 Bis-diazobenzen-amină 621  
 Bis-diazo-derivați 617  
 Bis-difenilenetenă 371  
 Bis-difenilen-pentadienă 371  
 Bisfenol 691  
 2,2-Bis-*p*-hidroxifenil-propan, v. Bisfenol  
 Bis-(trietilfosfin)-dimetilplatină 658  
 Bladan, v. Pirofosfat de tetraetil  
*Blanc*, clorometilare 332  
 —, regula 759  
 —, sinteza 665  
*Bohr*, magneton 123, 125  
 —, modelul atomic 55, 56  
 —, postulatul 56

- Boltzmann*, constanta 104, 122, 169  
 Bombă calorimetrică 130  
 Bor, combinații organice 632u.  
 —, halogenuri 48  
 Borat de etil 507  
 — — metil 507  
 Borazani 632, 633  
 Borazene 633  
 Borazine 311, 633u.  
 Borohidruă de sodiu 444  
*Bouveault-Blanc*, reducerea 444, 797  
*von Braun*, reacția 865 de *Broglie*, ecuația 57  
 Bromacetat de etil 723  
 Bromamide 829  
 N-Bromamine 565  
 4-Bromanilină 568  
 p-Bromazoxibenzen 583  
 Brombenzen 146\*, 304, 329, 420, 426\*, 427, 636  
 p-Brombenzendiazoacid 267  
 o-Brombromură de benzil 359  
 2-Brombutan 196  
 Brombutene 486  
 Bromcian 863, 865, 869  
 1-Bromciclobutenă 313  
 Brometan 329  
 9-Bromfenantren 356  
 p-Bromfenil-litlu 643  
 Bromhidrine 675  
 α-Bromnaftalină 350  
 Bromnitrometan 761  
 Brom-nitrozo-derivați 548  
 Bromstiren 284  
 N-Bromsuccinimidă 260, 419, 831  
 p-Bromtoluen 329  
 Bromtripticen 397  
 Bromuri de acetyl 788  
 — alil 252, 329, 426\*  
 — — *tert*-amil 401  
 — — p-bromfenacil 749  
 — —, *tert*-butil 248, 426\*. 430  
 — — 2-butyl-mercur 196  
 — — carbonil 847  
 — — cicloheptatrieniliu, v. Bromură de tropiliu  
 — — cinamil 486  
 — — dodecil 739  
 — —, etil 425, 426\*  
 — — etil-magneziu 445, 653  
 — — 4-fenil-4'-carbetoxi-*bis*-piperidiniumspiran 580  
 — — fenil-magneziu 445, 455, 518, 550, 633, 651u., 663, 774  
 — — izopropil 329, 426\*  
 — — metil 426\*, 625  
 Bromură de neopentil 432, 467  
 — — n-propil 426\*, 432  
 — — n-propil-magneziu 653  
 — — tropiliu 319  
 — — vinil 424, 426\*  
 Bromural 854  
 Bromuri acide 788  
 — de alchil 339, 426\*  
 — — —, momente electrice 108  
 — — —, viteze de reacție 430  
*Brown*, hidroborare 443  
*Bronsted*, relația 215  
 —, teoria 201u.  
*Bucherer*, reacția 557  
*Buchner*, reacția 307  
 Bulvalenă 301  
 Buna N, cauciuc 844  
 Butadienă 79, 137\*, 156\*, 238, 273, **293u.**, 298, 299, 360, 576, 610, 615, 650  
 —, complex cu fer-carbonil 659  
 —, conformații 22  
 —, lungimea legăturilor 87  
 —, orbitali 74  
 —, stare fundamentală 76  
 —, structuri limită 76  
 —, sulfonă 297  
 Butan 12, 130\*, 225u., 227\*, 228, 237, 249, 405, 412  
 —, conformații 21, 27  
 —, izomerizare 470  
 n-Butanal, v. Butiraldehidă  
 Butandienă-1, 3, v. Butadienă  
 1,3-Butandiol 293, 688  
 1,4-Butandiol 287, 458, 514, 864  
 Butandionă, v. Diacetil  
 Butanol-1, v. Alcool n-butilic  
 Butanol-2, v. Alcool sec-butilic  
 Butanonă, v. Metil-etil-cetonă  
 1-Butantiol, v. n-Butilmercaptan  
 Butatrienă 292  
 Buten-2-al-1, v. Aldehidă crotonică  
 1,4-Butendiol 287  
 Butene 130\*, 137\*, 247u., 250\*, 261u., 293, 407, 412, 442, 655  
 3-Butenol-1 471  
 n-Butilamină 559\*  
*tert*-Butilamină 547  
 p-*tert*-Butilanilină 569  
 Butilbenzeni 343\*  
 1,3-Butilenglicol 709  
*tert*-Butilenă 137\*  
*tert*-Butilfenoli 259, 494, 691  
 n-Butil-litiu 276, 639, 640, 643, **645**, 646  
*tert*-Butil-litiu 645  
 n-Butilmercaptan 270, 523

- terț*-Butilmetanol, v. Alcool neopentilic  
*terț*-Butilmetilcetonă, v. Pinacolonă  
 Butilsenevol 867  
 1,4-Butindiol 287, 291, 292  
 Butine 286\*  
 Butiraldehidă, v. Aldehidă butirică  
 Butirat de etil 802  
 — — izoamil 802  
 Butiril-coenzimă A 814  
 β-Butirolactonă 723  
*Butlerov*, teoria structurii 10u.  
*terț*-Butoxid de aluminiu 701  
 — — potasiu 723, 874  
 Cacodil 372, 627  
 Cacodilat de sodiu 628  
 Cadaverină 558  
*Cahn-Ingold-Prelog*, convenția 29  
*Cannizzaro*, reacția 318, 454, 700u.  
 —, — intramoleculară 713, 718  
 —, — mixtă 680, 700  
 Capacitate calorică molară 152  
 — nucleofilă 187  
 Caprolactamă 734, 832  
 Capron, fibre 832  
 Capronil-coenzimă A 814  
 Caracter aromatic 304u.  
 — de dublă legătură 79, 87, 353, 363  
     Carbamat de amoniu 848  
 — — etil 849  
 — — metil 849  
 Carbamidă, v. Uree  
 Carbanioni **197**, 211, **402**, 636u., 640, 644,  
     682 u., 761, 774  
 — alilici 640  
 — benzilici 640  
 — fenilmetanici 641  
 Carbazidă 856  
 Carbazol 326\*  
 Carbenă, v. Metilenă  
 Carbene 234, **390u.**  
 Carbilamine, v. Izonitrili  
 Carbitoli 511  
 Carbocationi 186, 190, 264, 339, 393u., 443,  
     466u., 614  
 — alchilici 397  
 — alilici 295, 398, 431, 486  
 — arilici 605  
 — benzilici 431  
 — conjugați, v. Carbocationi mezomeri  
 — de diazoniu 396  
 — mezomeri 486  
 — stabiliizați 430, 431  
 Carbodiimidă 861, 868  
 Carbohidrazidă 855  
 Carbon, atom de, v. Atom de carbon  
 Carbonat de etil 848u.  
 — — fenil 848  
 — — metil 848  
 — — pirocatechină 498  
 Carbonați de alchil 848u.  
 Carbonil de nichel, v. Tetracarbonil de nichel  
 Carbonilare, metoda de **741**, 750, 776  
 N,N'-Carbonil-diimidazol 666  
 Carbonili metalici, complecși cu, 314u., **319**  
*p*-Carboxifenil-a-naftilfenil-stibină 582  
 Carbură de aluminiu 221  
 — — beriliu 224  
 — — calciu 285, 290  
 — — magneziu 285  
 Carvacrol 497  
*Castner*, procedeul 841  
 Cataliză generală prin acizi 214  
 — — — și baze 214, 682, 705, 800  
 — — — baze 214  
 — heterogenă **216u.**, 294, 297, 451, 725, 772,  
     797, 828, 838  
 — omogenă 200u.  
 — — prin acizi și baze 215  
 — specifică prin ioni cian 198, 675, 703  
 — — — de hidroniu 215, 443, 614  
 — — — hidroxil 215  
 Catalizator 200, 213  
 — „alfin” 650  
 — nichel-Raney 252, 674  
 —, otrăvuri de 219  
 —, suprafață activă 218  
 Catalizatori de dehidrogenare 249, 328  
 — — hidrogenare **251**, 750, 772, 797, 828  
 — electrofili 193, 216, 274, 330, 331, 467,  
     667, 706  
 Cation alilic 295, 398, 431, 486  
 — tert-amil 467  
 — tert-butil 186u., 191, 398, 401  
 — de ferociniu 319  
 — — heptametilbenzen 339  
 — — 9-metilantracen 396  
 — difenilmetil 191  
 — neopentilic 467, 799  
 — pentadienic 336  
 — trifenilmetil 393  
 Cationi, v. la Carbocationi  
 Cauciuc natural 650  
 — sintetic 289, 297, 649, 844  
 — siliconic 632  
 Căldură de adsorbție 217  
 — — ardere 129u., 130\*, 131\*, 238\*  
 — — disociere 133  
 — — dizolvare 146  
 — — formare 132  
 — — — din atomi 133

- — — — elemente 133
- — hidrogenare 136u., 137\*, 308
- — reacție 129u., 152, 268\*, 308
- latentă 132
- — de topire 144
- — — transformare polimorfă 145
- — — vaporizare 142
- molară de vaporizare 142
- Cefaline 815
- Celosolv 511
- Cenco 706
- Centralită 853
- Centru de simetrie 25
- Cerebrozide 812
- Cerezină 410
- Ceruri 803
- Cetali 674, 848
- Cetan, v. Hexadecan
- Cetazine 695u.
- Cetenă, v. Hexadecenă-1
- Cetenă 390, 719, 721, 791, 795
- Cetene 234, 617, **719 u.**, 723, 795
- Cetimine 839
- Ceto-alcooli 713
- Ceto-cetene 721, 722
- Cetone 256, 290, 428, 443 u., 451, 460, 543, 546, 589, 614, 615, 625, 644, **660u.**, 712, 740, 788, 839
  - ciclice 232, **664**, 667, 673, 754, 759
  - clorurate 668, 670
  - , constante fizice 671\*
  - , descompunere fotochimică 375
  - , frecvențe în IR 99\*
  - nesaturate 668, 687, 724
  - policiclice 665
  - , reacții 641, 652u.
  - , sinteză Friedel-Crafts 666u., 847
  - , transpoziții 472
- l-Ceto-l, 2, 3, 4-tetrahidrofenantren 355
- Cetoxime 695, 731u.
  - , transpoziția 733 Chaiconă, v. Benzilidenacetofenonă
- Chemigum, elastomeri 864
  - Chimioluminescență 363
- Chimiosorbție 217
  - disociantă 220
  - moleculară 220
- Chimioterapie 630
- Chinitol, v. l, 4-Ciclohexandiol p-Chinodimetan 371
- Chinolină 326\*
- Chinonă, v. p-Benzochinonă
- Chinone 270, 298, 729
- Chinonoximă 547
- Chinoxalină 574, 715
- Chiralitate 25, 38
- Ciamelidă 852, 862, 869
- Cian 372, 843
- Cianalchine 839
- Cianamidă 859, 861, 865, 868, 870u.
  - de calciu 868
  - — sodiu 841
- Cianat de amoniu 850
  - — argint 863
- Cianat de mercur 863
  - — potasiu 863, 869
- Cianați 862u.
- Cianbutiraldehidă 845
- Cianguanidină 860, 868, 872
- Cianhidrine 198, 675, 727
- Cianogen, v. Cian
- Cianură cuprică 843
  - cuproasă 843
  - de amoniu 843
  - — argint 843, 873
  - - benzil 550, 555, 686, 740, 839u.
  - — calciu 843
  - — nichel 289
  - — potasiu 873
  - — sodiu 841
  - — vinil, v. Acrilonitril
- mercurică 843
- Cianurat de etil 870
- Cianuri 843
- Cibetonă 710
- Cicloadiție, v. Reacții de cicloadiție
- Cicloalcandiol 401
- Cicloalcani 143, **230u.**, 246, 327, 405, 409, 668, 670
  - , acizi din seria 767
  - , călduri de ardere 238\*
  - , constante fizice 235\*
  - cu inele mari 245
  - — — medii 244
  - — — mici 235, 237, 240
  - , halogenare 418
  - , oxidare 662
  - , teoria tensiunii în cicluri 239
  - , transpoziții 470
- Cicloalchene 248u., 258, 260
- Ciclobutadienă 311, 313, 324
  - , complecși 314
- Ciclobutan 231, 234, 235\*, 237u., 240, 575
- Ciclobutandionă 723
- Ciclobutanol 471
- Ciclobutenă 238, 313, 575
- Ciclobutilamină 471, 472, 575, 829
- Ciclodecan 235\*, 238\*, 401
- Ciclodecanonă 615
- Ciclodecapentaenă 322

- Ciclodiazo-derivați 617u.  
 Ciclodiazometan 617  
 Ciclodimerizare, v. Reacții de ciclodimerizare  
 Ciclododecan 238\*  
 Ciclofani 371  
 Cicloheptadecan 235\*, 238\*  
 Cicloheptan 231, 235\*, 236, 238\*, 575  
 Cicloheptanonă 473, 474, 615  
 Cicloheptanonoximă 575  
 Cicloheptatrienă 212\*, 303, 307, 311, 319  
 Cicloheptatrien-aldehidă 321  
 Cicloheptilamină 575  
 Ciclohexacosan 235\*  
 Ciclohexadecan 235\*  
 Ciclohexadienă-1, 3 137\*, 299, 302, 306, 308, 309  
 Ciclohexadienă-1, 4 306  
 Ciclohexan 156\*, 231, 234, 235\*, 236, 238\*, 239, 241, 247, 305, 308, 327, 412, 624, 662, 668  
 Ciclohexandiol-1, 4 464  
 Ciclohexandionă-1, 2 714  
 Ciclohexandionă-1, 3 499  
 Ciclohexanol 248, 444, 446\*, 454, 494, 662, 754  
 Ciclohexanonă 232, 444, 494, 615, 662, 671\*, 680, 681, 710, 739, 754, 759, 832  
 Ciclohexanonoximă 734  
 Ciclohexatrienă, v. Benzen  
 Ciclohexenă 137\*, 248u., 250\*, 253, 293, 306, 308u., 331, 391, 408, 576  
 Ciclohexenil-ciclohexanonă 681  
 Ciclohexen-3-ol 258  
 Ciclohexil-benzen 331  
 Ciclononan 235\*, 238\*  
 Ciclononanonă 615  
 Ciclooctadienă 298, 576, 659  
 Ciclooctan 235\*, 238\*, 321, 576  
 Ciclooctanonă 615  
 Ciclooctatetraenă 289, 311, 314, 320, 324, 576  
 Ciclooctenă 321, 578  
 Ciclooctil-dimetil-aminoxid 578  
 Ciclooctină 286  
 Cicloparafine, v. Cicloalcani  
 Ciclopentadecan 235\*  
 Ciclopentadecanonă 711  
 Ciclopentadienă 137\*, 212\*, 294, 296, 299, 302, 311, 316, 318, 326\*, 327, 646, 687  
 —, anion 316u., 640  
 —, polimerizare 299  
 Ciclopentadienilbrom-magneziu 317, 318  
 Ciclopentadienil-litiu 317  
 Ciclopentadienil-sodiu 317  
 Ciclopentan 231u., 235\*, 238\*, 239u., 405  
 1,2-Ciclopentandiol 462  
 Ciclopentanol 232, 446\*, 454  
 Ciclopentanonă 232, 665, 671\*, 681, 750  
 Ciclopentenă 137\*, 232, 250\*, 294  
 Ciclopentenone 688  
 Ciclopentiliden-ciclopentanonă 681  
 Ciciopentilmetil-acetaldehidă 472  
 Ciclopropan 231, 234, 235\*, 237, 238\*, 239u., 331, 391  
 Ciclopropil-metanol 471  
 Ciclopropil-metilamină 471, 480  
 Ciclosiloxani 631  
 Ciclotetradecan 235\*  
 Ciclotetratriciacontan 235\*  
 Ciclotriciacontan 235\*  
 Ciclotrimetilen-trinitramidă, v. Hexogen  
 Cicoundecan 238\*  
 Cimen 329, 343  
 Cinetică chimică 149, 157u.  
 Ciocniri moleculare, frecvența 169  
 — —, randamentul 180  
 — —, teoria 167, 169u.  
*Ciugaev*, reactivul 715  
 —, sinteza 857  
*Claisen*, condensarea 717  
 —, transpoziția 513  
*Clemmensen*, reducerea 232, 355, 672  
 N-Cloracetanilidă, transpoziția 570  
 Cloral 433, 673, 689, 777  
 Cloramină T 532  
 Cloramine 565, 617  
 p-Cloranilină 873  
 Cloraniline 571  
 9-Clorantracen 361  
 Clorarsine 627  
 Clorbenzen 112, 113, 420, 426\*, 431, 636, 646, 689  
 Clorbenzen, hidroliză 490  
 p-Clorbenzofenonă 667  
 Clorbutadienă, v. Cloropren  
 l-Clorbutenă-2 485  
 Clorcian 861, 863u., 870  
 Clor-clormercur-etenă 656  
 Cloretan, v. Clorură de etil  
 Clor-etilbenzen, v. Clorură de feniletil  
 p-Clorfenilizonitril 875  
 o-Clorfenol 493, 498  
 p-Clorfenol 493  
 Clorfosfine 622, 624  
 Clorhidrine 456, 516, 675  
 Clorizopentan 381  
 Clormetan, v. Clorură de metil  
 1-Clornaftalină 351  
 1-Clor-5-nitrobenzaldehidă 732, 733  
 2-Clor-5-nitrobenzaldoximă 733

- Clornitrobenzanilidă 735  
 3-Clor-5-nitrobenzofenonoxime 735  
 Clor-nitrozo-derivați 548  
 Cloroform 89, 107, 210, 392, 428, 433, 613  
 Cloroformiat de etil 848, 854, 855  
 — — metil 848  
 Cloroformiați 849  
 Clorometilare, v. Reacții de clorometilare  
 Cloropicrină 545, 847, 848, 871  
 Cloropren 289, 296  
 Clorosulfizi de alchil 504  
 $\beta$ -Clorpentenă-1 487  
 1-Clorpropan 330  
 Clorpropenă 424, 427  
 $\beta$ -Clorpropionaldehidă 770  
 Clortolueni 111\*, 420  
 Clorură de acetil 12, 666, 721, 787u., **789**  
 — — alil 419, 426\*, 427, 456, 652, 771  
 — — aluminiu 666, v. și la Reacții de izomerizare  
 — — 1-apocamfil 397  
 — — benzendiazoni 593, 596  
 — benzil 329, 331, 421, 426\*, 427, 740  
 — - benziliden 331, **421**, 426\*, 663  
 — - benzoil 562, 663, 666, 753, 787u., **789**  
 — — butenil 652  
 — —, tert-butil 159, 169, 186u., 191, 193, 400, 426\*, 432  
 Clorură de cacodil 628  
 — — cadmiu 664  
 — — carbamil 846, 849, 853, 863  
 — — carbonil, v. Fosgen  
 — — cianurii 869, 870  
 — — cromil 662  
 — — crotil 485  
 — — diazobenzen 593  
 — — difenilmetil 191, 192, 430  
 — — dimetilcarbamil 849  
 — — etil 112, 330, 426\*, 434  
 — — etiliden 287  
 — — N-fenilcarbamil 849  
 — —, feniletil 248, 359, 394  
 — — fenil-mercur 602, 628, 657  
 — — formil 667, 788  
 — —, ftalil 789  
 — — imidoil 736  
 — — iodbenzen 439  
 — — izobutil 330, 426\*  
 — —, izopropil 252, 423, 426\*  
 — — izopropil-magneziu 653  
 — — mercur-benzen 657  
 — —, metalil 419, 422, 485  
 — —, metil 17, 97, 107, 113, 426\*, 433  
 — — „metilalil”, v. Clorură de metalil  
 — — N-metilcarbamil 849  
 — — metilen 89, 107, 210, 433  
 — — metil-mercur 657  
 — — neopentil 478  
 — — oxalil 789  
 — — picril 590  
 — — n-propil 426\*, 469  
 — — sulfuril 422  
 — — tionil 425  
 — — triclormetilsulfonil 856  
 — — trifeniletil 478  
 — — trifenilmetil, v. Trifenilclorometan  
 — — trimetilamino-acetohidrazidă 696  
 — — uree, v. Clorură de carbamil  
 — — vinil 112, 265, 273, 287, 424, 426\*, 427, 431, 434  
 Cloruri acide 445, 562, 615, 663, 666 u., 720, 787u., 794, 824, 847  
 — ale acizilor fosfonici 624  
 — — — sulfonici, v. Sulfocloruri  
 Cloruri de amide 832  
 — — imide 832  
 — — imidoil 787, 832u.  
 — — trialchil-arsină 627  
 — — triaril-arsină 627  
 Cocatalizatori 275  
 Coeficient de activitate 149, 205  
 Coenzimă A 813  
 Colamină, v. Etanolamină  
 Colesterol 805  
 Coligare 179, v. și Legătură covalentă  
 Colină 815  
 Coloizi de asociație 280, 821  
 — moleculari 280  
 Combinații bisulfite 676  
 — carbonilice 660u.  
 — — nesaturate 719u.  
 — —  $\alpha$ ,  $\beta$ -nesaturate 724u.  
 — carboxilice 738u., v. și Acizi carboxilici  
 — complexe, v. Complecși  
 — diazoice, v. Diazo-derivați  
 — 1, 2-dicarbonilice 711u.  
 — 1, 3-dicarbonilice 716  
 — 1, 4-dicarbonilice 717  
 — halogenate, v. Compuși halogenați  
 — hidroaromatice 234  
 — organo-metalice, v. Compuși organometalici  
 Compensatie intermoleculară 33  
 — intramoleculară 33  
 Complecși aromatici 318  
 — covalenți 338  
 — cu acid boric 461, 462  
 — — donori de electroni 655  
 — — metale tranziționale 253, 290, 318, 658  
 — intermediari de substituție aromatică 339

- ionizați 338, 394
- metalici ai dicetonelor 715
- moleculari 338
- $\pi$  253, 659
- „sandwich” 318, 319
- Complex activat, v. Stare de tranziție
- Componentă carbonilică 677
- metilenică 677
- Compuși alchil-aur 659
- alchil-mercurici 656
- alifatici 303, v. și Alcani,
- Cicloalcani
- aril-mercurici 602, 628, 656u.
- aromatici 303u., v. și Hidrocarburi aromatice
- —, mercurare 657
- —, momente electrice 109, 111\*
- biciclici 245, 321
- — cu punte 245
- cuaternari, v. Săruri cuaternare
- cu halogen polivalent 439u.
- — „hidrogen activ” 449, 565, 642, 721
- — „metilen activ” 685, 686
- dialchil-magnezieni 650
- dialchil-mercur 655u.
- diaril-magnezieni 650
- diaril-mercur 655u.
- dihalogenați, hidroliză 663
- fluorurați 435, 438\*
- halogenați 393, 418u., 507, 618, 635, 642, 667, 763, 771, 823
- —, constante fizice 426\*
- —, mecanismul reacțiilor 429u.
- —, reactivitate 427u.
- „izo- $\pi$ -electronici” 320
- marcați izotopic 413u., 416\*, 479
- metalici ai alchinelor 289
- nesaturați, momente electrice 109
- organici, caracter specific 53
- —, distanțe interatomice 81u.
- —, magnetism 121u.
- —, proprietăți fizice 80u.
- —, reacții 148u.
- —, stabilitate termodinamică 156u.
- —, structură 4u., 7u., 10u.
- organo-aluminici 276, 635, 654u.
- organo-litici 640u., 645, 650
- organo-magnezieni 650u.
- —, reacții cu 290, 329, 429, 445, 449, 518, 550, 565, 620, 622, 630, 632, 635, 637, 641, 643, 655, 663, 676, 694, 728, 740, 825
- organo-mercurici 636, 641, 644, 655u.
- organo-metalici 225, 276, 329, 602, 606, 634u., 642\*, 658, 740
- organo-plumbici 636
- Compuși organo-potasici 645
- organo-sodici 277, 639, 641, 645, 650
- organo-titanici 277, 658
- organo-zincici 641, 676
- paramagnetici 123u., 384
- policiclici 245
- saturați, momente electrice 107, 108\*
- termodinamic nestabili 156, 157, 286, 531
- — stabili 531
- Condensare 704
- aciloinică 233
- aldolică 677n., 682u.,
- benzoinică 703, 713
- crotonică 678u.
- pinacolică 456, 726
- trimoleculară 678u.
- Configurație 17
- absolută 28
- atactică 277
- definiție 20
- izotactică 277
- piramidală 525, 580
- plană 397, 716
- r 31
- R 29
- s 34
- S 29
- sindiotactică 277
- sterică 17u., 381, 561, 580
- tetraedrică 18, 580
- Conformație 18u., 240u.
- *amfi* 734
- *anti* 21u., 597, 734
- *anti-eclipsat* 21
- *anti-intercalat* 21
- anticlinal 21
- antiperiplanar 21
- axială 242u.
- baie 241u., 321
- — răsucită 241
- coroană 321
- , definiție 20
- eclipsată 19u.
- ecuatorială 242u.
- , efecte de 240, 432
- Conformație intercalată 19u.
- plană 22, 745, 827
- scaun 241u., 321
- *s-cis* 22
- *sin* 21u., 597, 734
- *sin-eclipsat* 21
- *sin-intercalat* 21
- sinclinal 21
- sinperiplanar 21



- *s-trans* 22
- Conformeri 18, 20, 242u.
- Conjugare 72u., 120, 640
  - aromatică 138, 309
  - deschisă 79, 87, 112, 120, 138
  - , energie de. 78, 135u., 309, 316, 318, 320, 344, 352, 748
  - , inhibiția sterică a 113, 345
  - izovalentă 79, 86u., 111, 120, 138, 535, 747, 835, 854, 871
  - *p-π* 72, 88, 120, 431, 562, 583, 827, 851
  - *σ-p* 378
  - *σ-π*, v. Hiperconjugare
  - *π-π* 72, 88
  - slabă 79, v. și Conjugare deschisă
  - , stabilizare prin 382u.
- Constantă a indicatorului 205
  - catalitică 212, 215
  - crioscopică 210
  - de aciditate 202, 201\*, 215, 449, 746, 757, 771\*
  - — — termodinamică 205, 746, 747\*
  - — autoprotoliză 203, 207\*
  - — bazicitate 203, 560, 561\*, v. și Bazicitate
  - — cuplare spin-spin 129
  - — echilibru 150u.
  - — termodinamic 150
  - — ecranare 128
  - — forță 95, 98, 633\*
  - — transfer de lanț 270
  - — viteză 158
  - diamagnetică 125\*
  - dielectrică 102, 192
- Convenția Cahn-Ingold-Prelog 29
- Coordinare 178, v. și Legături coordinative
- Cope, degradarea 577
  - , transpoziția 298, 300, 513
- Cope, transpoziția degenerată 301
- Coplanaritate, deviere de la 40
- Copolimer 272
- Copolimerizare 272
- Coronen 368
- Coulomb, legea 55
- Covalență 50, 67, 81, v. și Legături covalente
- Cracare catalitică 221, 402, 411
  - , procedee de 411
  - termică 403u., 411
- Creatină 871
- Creosol 512
- Creozot 512
- Cresol 496
- Cresoli 326\*, 490, 491\*
- Criegee, mecanismul ozonizării 257
  - , oxidarea 459
  - , transpoziția 521, 674
- Crioscopie 210
- Criptoion 565
- Crisen 326\*. 367, 369\*, 414
- Cristale lichide 821
- Crotilsenevol 867
- Crotonaldehidă, v. Aldehidă crotonică
- Cuban 324
- Cumarină 779
- Cumaronă 326\*
- Cumen, v. Izopropilbenzen
- Cuminaldehidă 671\*, 710
- Cuminol, v. Cuminaldehidă
- Cumulene 36, 292
- Cupferon 552
- Cupren 289
- Cupru-crom-oxid, catalizator 444, 556, 797, 828
- Cupru metalic, catalizator 344, 601
- Curent de ciclu 322
- Curie, constanta 122
- Curtius, degradarea 558, 837, 864
  - , formula diazo-derivaților 611
- Dacron, fibre 803
- Darzens, sinteza 668
- D. D. T. 689 Debye, ecuația 104
  - , unitatea 102
- Debye-Hukel, teoria 206
- Decafluorciclopentan. 436
- Decahidroantracen 361
- Decahidronaftalini, v. Decalină
- Decalină 248, 349, 351
- Decan 227\*
- Decanol 130\*, 446\*
- Decarboxilare, v. Reacții de decarboxilare
- Decenă-1 130\*, 250\*
- „Decet” aromatic 352
- 1,10-Decilenguanidină 872
- Degradarea Cope 577
  - Curtius 837
  - Hofmann 574u., 829, 851
  - Lossen 836
  - Schmidt 838
- Dehidrobenzen 647
- Dehidrogenare, v. Reacții de dehidrogenare
- Delrin 706
- Demianov, transpoziția 471
- Densitate 140u.
- Deplasare chimică, v. la Spectre RMN
  - de electroni 52u.
- Derivați ai acidului carbonic 845u.
  - — oxidului de carbon 873u.
  - funcționali, definiție 502u.
  - — ai acizilor 749, 787u.

- halogenați, v. Compuși halogenați
- organici ai hidroxilaminei 551, 730
- Descompunere, v. Reacții de descompunere
- Desmoduri 864
- Desmofeni 864
- Desoxibenzoină 472
- Detergenți 822u.
- „Detonație” 411
- Deuteriu 26, 220, 335, 413u.
- Deuterură de litiu-aluminiu 415
- Dewar*, benzen 76, 323, 324
- , structuri 76
- Dezemulsionanți 824
- Diacetat de etilidenă 288, 791
- Diacetil 308, 375, **712**
- Diacetildioximă, v. Dimetilglioximă
- Diacetilenă 286, **291**
- Diacetilstilben 713
- N, N'-Diacetiluree 854
- Diacetonalcool 681, 710
- Diacetonamină 694
- Dialchil-acetilene 285
- Dialchil-cianamide 868
- Dialchil-clorarsine 627 Dialchil-clorofosfonați 506
- Dialchil-fosfiți 506, 624
- Dialchil-fosfonați 506 N, N-Dialchil-guanidine 872
- Dialchil-hidrazine 592
- Dialdehidă adipică 521 , — malonică 716
- Dialdehide 711u.
- Dialil 137\*, 300u., 717
- Diamagnetism **121**, 124u.
- Diamant, rețea de 82
- Diamantan 246
- 1,4-Diaminobutan, v. Putrescină
- 1,6-Diaminohexan, diizocianat 864
- 1,5-Diaminopentan, v. Cadaverină
- Dian, v. Bisfenol
- Dianin*, reacția 495
- Diantracen 39, 362
- Diaril-arsine 627
- Diaril-hidrazine 585u., 589
- Diastază, v. Amilază
- Diastereoizomeri 25, 31, 34, 778
- *cis-trans* 36, 42u.
- *Z-E* 42, 732 836
- Diastereoizomerie 17u.
- *cis-trans* 41 u., v. și Izomerie geometrică
- Diaziridină 617
- Diazirină 617
- Diazoacetat de etil, v. Ester diazoacetic
- Diazoacizi 596, 609
- Diazo-alcani 512
- , tautomerie 617
- Diazoaminobenzen 608, 619, **620**
- Diazoanhidride, v. Diazooxizi
- Diazobenzensulfonați 598
- Diazocetone 615
- , transpoziția 617, 749
- Diazociclopentadienă 613
- Diazo-derivați alifatici 306, 307, 611u., 795
- aromatici 376, 420, 593u., 617, 656
- Diazoeteri 599
- Diazohidrați, v. Diazoacizi
- Diazoiminobenzen, v. Fenil azidă
- Diazoimino-derivați, v. Azide
- Diazometan 306, 385, 390, 545, **611u.**
- Diazometan-litiu 617
- Diazoneopentan 614
- Diazonitrili 597, 598
- Diazooxizi 596, 607
- Diazotați 595u.
- Dibenzen-crom 319
- Dibenzil 178, 331, **347**
- Dibenzilcetonă 375
- Dibenzilidenacetonă 680
- Dibenzilidenciclohexanonă 680
- 1,2,5,6-Dibenzoantracen 369
- Dibenzociclobutadienă, v. Difenilen
- Dibenzociclooctatetraenă 316, 324
- Dibenzofuran 604
- Diboran 632
- p*,  $\omega$ -Dibromacetofenonă 749
- Dibrombenzeni 146\*, 342, 420, 422, 643
- Dibrombenzociclobutenă 316
- Dibrombutene 295
- 1,4-Dibrom-2-butină 292
- 1,2-Dibromciclobutan 313
- 1,2-Dibromciclopentan 294
- 2, 2'-Dibromdifetil 316, 643
- 1,2-Dibrometan 231, 248, 252, 555, 764
- , conformații 21
- Dibromfeniletan 284
- 1, 7-Dibromheptan 231
- 1,4-Dibromhexan 231
- Dibrom-nortriciclen 303
- 1,4-Dibrompentan 231
- 1,2-Dibrompropan 252, 284
- 1,3-Dibrompropan 231, 237, 252
- Dibrompropenă 292
- Dibrom-o-xilen 764
- Di-*n*-butilamină 559\*
- Di-tert-butiletană 257
- Di-tert-butilperoxid 522
- Dicetenă 723
- 1,2-Dicetone, v.  $\beta$ -Dicetone
- $\beta$ -Dicetone 697, 711u., **717**
- Diciandiamidă, v. Cianguanidină

- Dicianimidă **855**, 873  
 Diciclopentadienă 300  
 Diciclopentadienil-fer, v. Ferocen  
 Diciclopentiliden-ciclopentanonă 681  
 Dicinamiliden-acetonă 729  
 p-Diclorbenzen 554  
 Diclorbenzeni 41, 111\*, 420  
 Diclorcarbenă 392, 873  
*cis*-Diclorciclobutenă 313, 314  
 $\beta$ ,  $\beta'$ -Diclordietilsulfură 524  
 1,4-Diclor-l, 4-dihidronaftalină 351  
 1,2-Dicloretenă 423  
 —, conformații 21  
 Dicloretenă 43, 118\*, 273, 287, 420 ,  
 4-Diclorfenol 493  
 Diclormetan, v. Clorură de metilen  
 1,4-Diclor-naftalină 351  
 1,5-Diclorpentan 833  
 1,3-Diclorpropan 231  
 Diclorsulfonamide 532  
 Diclor-tetrametilciclobutenă 315  
 Dicobalt-octacarbonil 670  
 Di-(*p*-dimetilaminofenil)-etenă 334  
*Dieckmann*, condensarea 232  
 Dielectric 102  
*Diels-Alder*, reacții 298, v. și Sinteze dien  
 Diene 137\*, 292u., 299  
 —, halogenare 420  
 — policiclice 302  
 Dienine 687  
 Dieno-cetone 687  
 Dietanolamină 517  
 Dietilamină 557u., 559\*, 561\*, **572**  
 Dietilamino-diclorfosfină 566  
 Dietilamino-diclorfosfinoxid 566  
 Dietilaminofosfinoxid 566  
 Dietilanilină 553, 561\*  
 Dietil-brom-aur 659  
 Dietilcarbodiimidă 869  
 Dietil-cetonă 664, 671\*  
 Dietilenglicol 327, 511  
 Dietil-magneziu 651  
 Dietil-mercur 638\*  
 Dietilsulfonă 526  
 Dietilsulfoxid 526  
 Dietilsulfură 526, 866  
 Dietiltioureă 858  
 Dietiluree 853  
 Dietil-zinc 225, **634**, 636, 638\*  
 Dietoxibenzidină 587  
*o*, *o'*-Dietoxihidrazobenzen 587  
 Difenil, v. Bifenil  
 Difenilacenaftendioli 475  
 Difenilacetaldehidă 460, 472  
 Difenilacetilenă, v. Tolan  
 Difenilamină 212\*, 554, 558, 559\*, 561\*,  
 575, 589u.  
 9,10-Difenilantracen 367  
 Difenilarsinoxid 628  
*o*-Difenilbenzen 41  
 Difenilborinat de etil 632  
 1,4-Difenilbutadienă 296, 297, 540  
 2,3-Difenilbutan 379  
 1,4-Difenil-2-butenă 296  
 Difenilcarbenă 392, 617  
 Difenilcarbinol, v. Benzhidrol  
 Difenilcarbodiimidă 860, 869  
 Difenilcetenă 720u.  
 Difenilcetonă, v. Benzofenonă  
 Difenilcianamidă 865, 869  
 Difenilclorarsină 628  
 1,10-Difenildecapentaenă 296  
 Difenildiaminometan 694, 709  
 Difenildiazometan 613, 617  
 2,3-Difenil-dihidropirazină 715  
 Difenil-dinaftil-alenă 36 Difenilen 316  
 1,2-Difeniletan, v. Dibenzil  
 1,1-Difeniletană 211, 396, 649  
 Difeniletană *sim.*, v. Stilben  
 Difenileter 346, 490, 507, 509  
 Difenilguanidină 872  
 1,6-Difenilhexatrienă 296  
 1,1-Difenilhidrazină 590  
 Difenilhidroxilamină 550, 591  
 Difenilină 586, 587  
 Difenil-mercur 638\*  
 Difenilmetan 211, 212\*, 329u., 346, 688  
 Difenilmetanol, v. Benzhidrol  
 1, 8-Difeniloctatetraenă 296  
 Difeniloxid, v. Difenileter  
 Difenilsulfoxid 528  
 Difenil-tetracetonă 713  
 Difeniltetrazen 621  
 Difeniltioureă 859, 872  
 Difeniltriazen, v.  
 Diazoaminobenzen N, N'-Difeniluree 853,  
 860  
 Difluordiclorometan 439  
 Difluoretan 438\*  
 Difluormetan 438\*  
 Diformilhidrazină 592  
 Difrakția electronilor 43, 83u.  
 — neutronilor 84  
 — razelor X 81u.  
 Diglicol 327, 511  
 —, dimetileter, v. Diglim  
 Diglim 443  
 Diguaniid 872  
 Dihalo-carbene 392  
 Dihidantoină 36

- Dihidroacene 366  
 9,10-Dihidroantracen 359, 361  
 1,3-Dihidrogenbenzen, v. 1, 4-Ciclohexadienă  
 9,10-Dihidrogenfenantren 357  
 Dihidrogenhexaceni 366  
 Dihidrogenaftalină 351, 649  
 Dihidrogenpentacen 366  
 Dihidrogenpiran 729  
 1,2-Dihidrogenpiren 368  
 Dihidrogenresorcină 499  
 Dihidrogenotetracen 366  
 m-Dihidrogenbenzen 489  
 p, p'-Dihidrogenoxi-m, m'-diamino-arsenobenzen 629  
 Dihidrogenoxi-difenilmetani 689  
 4, 4'-Dihidrogenoxi-1, 1'-dinaftil 495  
 1,3-Dihidrogenoxinaftalină 501  
 Dihidrogenoxistilben 713  
 Diene 291  
 Diiodmetan, v. Iodură de metilen  
 Diizobutenă 263, 494  
 Diizocianati 863u.  
 Diizopropilcarbodiimidă 869  
 Diizopropil-cetonă 653  
 Diizopropilcianamidă 869  
 Dimedonă 708  
 Dimetilacetamidă 210  
 Dimetilamină 553, 556, **558**, 559\*, 561\*, 572  
 p-Dimetilaminoazobenzen 608, 621  
 Dimetilanilină 113, 547, 553, 557, 559\*, 561\*, **589**  
 Dimetilanilinoxid 566  
 9,10-Dimetilantracen 359  
 Dimetilarsină 626  
 Dimetilarsinoxid 627  
 Dimetilbenzeni, v. Xileni  
 β-Dimetilborazan 633  
 β-Dimetilborazenă 633  
 2,2-Dimetilbutadienă 294, 460  
 Dimetilbutani 226  
 2,3-Dimetilbutanonă, v. Pinacolonă  
 Dimetilcetenă 720, 721  
 2,5-Dimetilchinonă 713  
 1,1-Dimetilciclohexan-1, 2-diol 481  
 Dimetilciclohexani 242, 243  
 Dimetilciclopentan 236  
 Dimetilciclopropan 391  
 Dimetildiclorosilan 630, 631  
 N, N'-Dimetil-N, N'-difeniluree 853  
 Dimetil-dihidrogenresorcină, v. Dimedonă  
 N-Dimetilditiocarbamat de zinc 858  
 4,5-Dimetilfenantren 40  
 Dimetil-p-fenilen-diamină *nesim.* 574  
 Dimetilfenoli, v. Xilenoli  
 Dimetilformamidă 192, 210, 826  
 Dimetilfulvenă 317  
 Dimetilglioximă 715  
 2,3-Dimetilhexan 381  
 Dimetilhidrazine 592  
 Di metil-magneziu 637, 651  
 Dimetil-mangan 658  
 Dimetil-mercur 636, 638\*, 657  
 Dimetilnaftaline 326\*  
 Dimetilnitrozamină 564  
 Dimetiloluree 852  
 Dimetilsilandiol 631  
 Dimetilsulfonă 212\*  
 Dimetilsulfoxid 192, 210, 526  
 Dimetil-tereftalat 769  
 Dimetil-zinc 12, 51, 634, 638\*  
 Dimetoxibenzidină 587  
 Dimetoxihidrazobenzen 587  
 Dinamită 505  
 Dinitril succinic, v. Succinonitril  
 2,2-Dinitroanilină 599  
 m-Dinitrobenzen 340, 535, 540  
 p-Dinitrobenzen 111, 601 4,  
 4'-Dinitrobifenil 345  
 Dinitro-derivați 253, 270, 535u., 545  
 1,1-Dinitro-1, 2-difeniletan 540  
 Dinitro-9, 10-dihidroantracen 540  
 2,3-Dinitrofenilhidrazină 696  
 2,4-Dinitrofenol 493  
 Dinitrometan 212\*, 545  
 Dinitronaftaline 536  
 2,4-Dinitrotoluen 535  
 Dinitrozobifenil 540  
 Dioleine 809  
 Dioli 455u.  
 — ciclici 401, 464  
 1,2-Dioli 254, 256, 401, 459  
 1,3-Dioli 688  
 Dioxan-1, 4 148, 514, 515  
 Dioxani-1, 3 688  
 Dipol electric 101, 103, 114  
 — — permanent 103  
 — indus, v. Dipol temporar  
 — temporar 103  
 Di-n-propilamină 559\*  
 Dirodanură de etilenă 866  
 Dismulgani 823, 824  
 „Disociație electrolitică” 15  
 Disociere electrolitică 393, 638  
 Dispersie optică 116  
 Distanțe interatomice 43, 81u., 85\*, 310, 618, 745  
 Distilare azeotropică 452  
 — uscată a cărbunilor 325  
 — — — lemnului 451  
 Disulfură de alil 526

- — etil 526
- — formamidină 861
- — metil 526
- — tetraetiltiuram 858
- — tetrametiltiuram 858
- Disulfuri 525, 866
- de acil 825
- Ditioacetali 674
- Ditiocarbamat de amoniu 858
- Ditiocetali 674
- Ditiodietilamină 566
- Ditiouretani 858
- Di-*o*-tolilguanidină 872
- p*-Divinilbenzen 282
- 1,2-Divinilciclobutan 298
- Dixantogen 857
- Dizolvanți acizi 208
- amfiprotici 207
- amfoteri 202
- aprotici 192, 216
- — dipolari 192, 210, 432, 826
- bazici 208
- , constante dielectrice 189\*
- , cușcă de 193, 382
- , efecte de nivelare 207
- , influență în reacții 188u., 399, 643
- neapoși 207
- nepolari 146, 200, 466
- polari 146, 199, 466
- protici 192
- , putere de ionizare 192
- , — — solvatare 189, 192
- selectivi 327
- Dodecan 227\*
- Dodecapentaen-al 679
- Dodecenă 249
- n*-Dodecilmercaptan 270
- Donor de electroni 48
- Dotriacontanol 804
- Dreiding*, modele moleculare 241
- „Dublet” de electroni 46
- Dulcitol 463
- Duren 325, 343\*
- E, izomer 42
- E1, mecanism, v. Reacții de eliminare
- E2, mecanism, v. Reacții de eliminare
- E 605, v. Paration
- Echilibre chimice 148u.
- protolitice 202, 208, 587
- Ecuatie de undă 58
- Edeleanu*, procedeul 327
- Efect cinetic al legii maselor 191
- de conformație 19u., 240
- — conjugare 52u., 86, 199, 609, 762
- — dizolvant 182, 189u., 666
- — nivelare 207
- — simetrie 106
- — vecinătate 476
- *E*, v. Efect electromer
- electromer 52, 86, 199, 609, 762
- *I*, v. Efect inductiv
- Efect inductiv 51u., 423, 424
- izotopic 496, 530, 610
- — cinetic 335, 417
- mezomer, v. Efect de conjugare
- peroxidic 252, 424
- Raman 100
- salin 189, 206, 214
- steric 189, 431, 561
- Efecte constitutive 116u.
- Eicosan 227\*
- Einstein*, relația 55
- Elbs*, sinteza fenantrenului 360
- Electronegativitate 188
- Electroni, acceptori de 48
- cuplați 63
- , decet de 352
- delocalizați 75
- , deplasări de 52u.
- de valență 45\*, 46
- , difracție 83u.
- , donori de 48
- , dublet de 46
- neparticipanți 48
- , octet de 46
- , participare de 47
- , promovarea 67
- , straturi de 45u.
- , transfer de 47
- Electrovalență 16, 47, 49, 81
- Elemente, completarea straturilor cu electroni 45
- , covalență 67
- electronegative 51
- , numărul electronilor exteriori 45\*
- organogene 3
- trasoare 413
- Eliminare, v. Reacții de eliminare
- Emulfori 511, 823
- Emulgatori 811, 821, 824
- Emulsii 811, 821
- Enamine 697
- Enantiomeri 23u., 31, 345, 461, 732, v. și la Izomerie optică
- Enantiomere, v. Izomerie optică
- Energia punctului zero 96
- stării de tranziție 174
- Energie de activare 139, 167, 180\*
- Energie de conjugare 78, 135u., 309, 316, 318, 320, 344, 352, 748

- — delocalizare 77
- — disociere 96, 138, 140\*, 187, 394
- — legătură 129u., 134\*, 138
- — promovare 67
- — rezonanță 77
- — rotație 93
- — tensionare 239, 324
- electronică 92
- —, niveluri de 93
- rotatorie 92
- —, niveluri de 93
- vibratorie 92, 96
- —, niveluri de 93
- Enneacarbonil de fer 314
- Enoli 441, 488
- Entalpie de activare 175
  - — formare 132, v. și Căldură de formare
  - — legătură 134, v. și Energie de legătură
  - — reacție 129u., 152, v. și Căldură de reacție
  - liberă de activare 175
  - — — formare 156\*
  - — — reacție 149
  - —, ecuația generală 154
  - — standard 150
  - molară 152.
- Entropie 19, 153
  - de activare 175
  - — reacție 152
  - — — standard 153
  - vaporizare 143
  - moleculară 97
- Epoxizi 255, 401, 456, 516, 615
- Eritrină 462
- Eritritol 12, 462
- Eritroză 31
- Erlenmeyer*, formula naftalinei 349
- Ester acetilacetic 723
  - acetilen-dicarboxilic 299
  - acrilic 616
  - adipic 458, 802 - alofanic 862
- Ester benzilidenmalonic 686, 774
  - benzilmalonic 763
  - butan-tetracarboxilic 764
  - cianacetic 686
  - ciclobutan-tetracarboxilic 765
  - ciclopropan-1, 1-dicarboxilic 231, 764
  - ciclopropan-1, 2-dicarboxilic 616
  - ciclopropan-1, 1, 2, 2-tetracarboxilic 767
  - cinamic 774
  - cloracetic 764
  - Crotonic 774
  - diazoacetic 307, 391, 611u., 616, 783
  - etan-tetracarboxilic 764
  - etan-tricarboxilic 764
  - etoximetilen-malonic 765
  - fumaric 616
  - izocianic 829
  - izonitrozomalonic 765
  - maleic 616, 823
  - malonic 231, 686, 762
  - — sodat 762u.
  - metil-etil-malonic 763
  - metilmalonic 763
  - ortoformic 765, 824
  - pirazolin-dicarboxilic 616
  - pirazolin-tricarboxilic 616
  - propan-tetracarboxilic 765
  - sebacic 802
  - succinic 458
- Esteri 331, 444, 450, 502, 617, 673, 701, 749, 787 u., 794u., 796\*, 824, 837
  - ai acidului alofanic 862
  - — — azotic 505, v. și Nitrați
  - — — — azotos 505, v. și Nitriți
  - — — boric 507, v. și Borați
  - — — fosforic 505, v. și Fosfați
  - — — fosforos 425, 506, v. și Fosfiți
  - — — percloric 506, v. și Perclorați
  - — — silicic 506, v. și Silicați
  - — acizilor anorganici 502u.
  - — —  $\alpha$ ,  $\beta$ -nesaturați 616
  - — — sulfonici 532
  - —  $\alpha$ -amino-acizilor 611
  - — glicerinei, v. Grăsimi
  - carbamici, v. Uretani
  - $\beta$ -cetonici ciclici 232
- Esteri fenolici* 492, 795
  - izocianici 837, v. și Izocianați
  - tiolici 825
  - tionici 825
- Esterificare* 151, 508, 795, 797u., 800
- Estragol* 514
- Etan* 113, 130\*, 156\*, 212\*, 225, 227\*, 251
  - , conformații 19, 20
- Etanal*, v. *Acetaldehidă*
- Etanditiol* 674
- Etanol* 130\*, 209, 211, 212\*, 247, 293, 442, 443, 446\*, 452
  - , spectru RMN 128, 129
- Etanolamină* 517, 815
- Etantoliol* 523
- Etard*, reacția 662
- Etenă* 13, 89, 130\*, 137\*, 156\*, 157, 212\*, 237, 247, 250\*, 251, 261, 331, 405u., 442, 646, 655, 656, 670 —, dirodanură 866
- Eter alilic* 724
  - clormetilic 675
  - $\beta$ ,  $\beta'$ -dicloretilic 423
  - etilic 48, 148, 508, 510, 641

- *etil-neopentilic* 432
- *izopropilic* 650
- *metilic* 504, 508
- *metilvinilic* 663
- Eteri* 211, 331, 428, 450, 507u., 614, 675, 796, 824
- *benzilici, transpoziția* 483
- *ciclici* 514
- *$\alpha$ ,  $\alpha'$ -dihalogenați* 675
- *fenolici* 492, 511, 600, 606, 667
- *glicolici* 641
- *$\alpha$ -halogenați* 675
- *macrociclici* 515
- *vinilici* 274
- *Etilamină* 557, 559\*, 561\*
- Etilbenzen* 137\*, 326\*, 329u., 343\*, 662
- Etilcianamidă* 860
- Etilciclobutan* 236
- Etilciclopentan* 328
- Etildiclorarsină* 627
- Etilenă, v. Etenă*
- Etilencianhidrină* 517, 844
- Etilenclorhidrină* 253, 423, 459
- Etilendiamina* 558, 715
- Etilenglicol, v. Glicol*
- Etilenoxid* 455, 481, 511, 514, 516, 518
- Etilenoxizi* 255, 401, 456, 516, 615
- Etilfosfină* 622
- Etilidenacetona* 680, 724
- Etilizonitril* 874
- Etil-litiu* 639
- Etilmercaptan* 523
- Etilsenevol* 867
- Etil-sodiu* 212, 637, 639, 642, 645u.
- N-Etiluree* 853
- Etilxantogenat de etil* 857
- — potasiu 857
- Etină, v. Acetilenă*
- Etinil, radical* 284
- Etoxid de aluminiu* 701
- — sodiu 231, 449
- $\beta$ -*Etoxipropionaldehidă* 727
- Eucerină* 805
- Eucoloizi* 280
- Eugenol* 514
- Eu-polioximetilenă* 706
- Exaltația refracției moleculare* 120, 238, 724
- Exaltonă* 711
- Exponent de aciditate* 203, 204\*, 212\*, 747
- — activitate 203
- — bazicitate 203
- Factor de frecvență* 169, 177
- — probabilitate 171
- *steric, v. Factor de probabilitate*
- Faraday, legea* 639
- Favorski, izomerizarea* 285
- , *reacția* 288, 290, 687
- Fehling, soluția* 707
- Fenacetină* 573
- Fenantren* 326\*, 354, 369\*, 604, 754
- Fenantren-chinonă* 354
- , *transpoziția* 714
- Fene* 367
- Fenetidină* 570, 573
- Fenetol* 507, 511
- Fenilacetaldehidă* 705, 829
- Fenilacetenă* 212\*, 284, 288, 291
- Fenilacetnitril, v. Cianură de benzil*
- Fenilacroleină, v. Aldehidă cinamică*
- 3-Fenil-2-aminobutan-1-<sup>14</sup>C* 477
- Fenilarsinioxid* 628
- Fenilazidă* 618, 619
- Fenil-azotrifetilmetan* 380
- Fenil-benzil-amină* 694
- Fenil-2-butanol, solvoliză* 476
- Fenilbutanonă* 725
- Fenilcicloheptatrienă* 320
- Fenilciclopentilmetanol* 118
- Fenil-cumulene* 292
- Fenil-cupru* 637, 659
- Fenildiazometan* 613
- Fenildiclorarsină* 628
- Fenildiclorfosfină* 623
- m-Fenilendiamină* 342, 555, 573, 609
- o-Fenilendiamină* 342, 500, 573, 574, 715
- p-Fenilendiamină* 342, 554, 555, 573
- p-Fenilendiizonitril* 875
- Fenilen-disodiu* 646
- 1-Feniletanol* 248
- Feniletenă, v. Stiren*
- Feniletilacetnitril* 839
- Feniletilamină* 555, 830, 840
- Feniletilsenevol* 867
- p-Fenilfenol* 691
- Fenilglioxal* 712u.
- Fenilhidrazină* 588u., 594, 618, 696
- Fenilhidrazonă* 589, 696
- Fenilhidroxilamină* 540u, 551, 582
- , *transpoziția* 570
- Fenilizocianat* 867
- Fenilizonitril* 873, 874, 875
- Fenil-litiu* 625, 645u.
- Fenil-metani* 346
- , *anioni* 648
- Fenilmetanol* 446\*
- 1-Fenilnaftalină* 39
- Fenilnitramină, transpoziția* 572
- Fenilnitrometan* 536, 542
- 3-Fenil-2-pentenă, izomeri* 42
- Fenilsenevol* 867

- Fenil-sodiu 329, 636, 645u.  
 Feniltriazene 619  
 Feniltriclormetan 113, 421, 428, 789  
 N-Feniluree 853  
 N-Feniluretan 849  
 Fenol 326\*, 489u., 491\*, 496, 547  
 Fenolftaleină 793  
 Fenoli 259, 326\*, 441, 489u., 491, 600, 614, 689, 794  
 —, constante de aciditate 748  
 —, cuplare 608  
 — monohidroxilici 489u.  
 — polihidroxilici 497u.  
 Fenoplaste, v. Bachelite  
 Fenoxizi 491  
*Fenton*, reactivul 267  
 Fermate 858  
 Fermentația zaharurilor 452  
 Ferocen 318u.  
 Feromagnetism 121  
 Fibre capron 832  
 — dacron 803  
 — nylon 515, 766, 831  
 — orlon 844  
 — perlon 832, 864  
 — poliamidice 831u.  
 — relon 832  
 — terilen 769, 803  
 — *terom* 803  
 Filodienă 298, v. și la Sinteze dien  
*Fischer*, sinteza fenilhidrazinei 588  
*Fischer-Tropsch*, procedeul 224  
 Fitină 464  
*Fittig*, reacția, v. *Wurtz-Fittig*, reacția  
 Fixanol 823  
 Flăcări de mare diluție 180  
 Floroglucină 489, 497, 499  
 —, tautomerie 500  
 Fluoraden 371  
 Fluoralchene 234, 439  
 Fluorbenzen 601, 647  
 Fluoren 326\*, 346, 370, 646, 662, 687  
 —, anion 640  
 —, derivați 604  
 Fluorenonă 355, 370, 662, 665  
 Florescență 364, 367, 414  
 Fluormetan 438\*  
 Fluoroborat de diazoniu 601, 624  
 — — nitrozil 548  
 — — trietiloxoniu 545  
 Fluorocarburi 436  
 Fluorofosfonat de izopropil 506  
 Fluorură de benzil 438  
 — — benziliden 438\*  
 Fluorură de benzoil 788  
 — — bor 48, 216, 313, 331, 337, 339  
 — — —, eterat 510, 632  
 — — carbonil 847  
 — — etil 438\*  
 — — etiliden 437  
 — — formil 668, 788  
 — — metil 438\*  
 — — vinil 437  
 Fluorurare directă 436  
 Fluoruri acide 669  
 Formaldehidă 89, 228, 291, 662u., 671\*, 700, 704, 708, 724, 765, 852  
 —, hidrat 708  
 —, polimerizare 705  
 Formaldoxidă 548, 730  
 Formamidă 556, 750, 826, 841  
 Formamidoxidă 837  
 Forme polimorfe 144, 778, 810  
 Formiat de amoniu 556  
 — — calciu 665  
 — — etil 750, 796\*, 802  
 — — metil 796\*  
 — — nichel 750  
 — — n-propil 796\*  
 — — sodiu 750, 760  
 Formilacetonă 716  
 Formilanilină 562  
 Formilciclopentenă 521  
 1-Formilimidazol 788  
 Formilmetilamină 874  
 4-Formilpimelonitril 845  
 Formiluree 854  
 Formol 708  
 Formule brute 4, 6  
 — de configurație 26, 27  
 — — proiecție 28  
 — — structură 7, 10u.  
 — empirice, v. Formule brute  
 — moleculare 4, 6  
 — perspectivice 27  
 — stereochemice 27  
 Foronă 681  
 Forță elastică de revenire 95  
 — motoare chimică 174  
 Forțe de dispersie 192  
 — — solvatare 146  
 — ioni-dipoli 192  
 Forțe van der Waals, v. *van der Waals*, forțe  
 Fosfat de butii 505  
 — — o-cresil 505  
 — — —fenil 503, 505  
 Fosfatide 812, 815  
 Fosfine 621u.  
 —, stereochemia 581  
 Fosfinoxizi 622, 623



- Fosfit de etil 624  
 Fosfonați 506, 624  
 Fosfor, combinații organice 621u.  
 —, covalența maximă 50  
 Fosforescență 365  
 Fosfor-ilide 625  
 Fosgen 667, 668, 846, 850, 853, 863  
 Fotoliză 179, v. și Reacții de descompunere fotochimică  
 Fotoxizi 362, 363, 366, 367  
*Fourier*, analiza 81  
 —, sinteza 72  
 Frație molară 150  
 Frecvența luminii 91  
 — Raman 100  
 Freon 439  
*Friedel-Crafts*, catalizatori, v. Catalizatori electrofili  
 — reacții 315, 318, **330**, 337u., 347, 359, 400, 493, 623, 624, 666, 775, 788, 790, 792, 847  
 Frigen 439  
*Fry*, transpoziția 472  
 o-Ftalaldehidă 351, 718  
 Ftalaldehyde 351, 719  
 Ftalat de butil 802  
 — — octil 802  
 Ftalidă 718, **793**  
 Ftalimidă 554, 830  
 — potasică 554  
 Fuklasin 858  
 Fulgide 686  
 Fulminat de mercur 876  
 Fulvenă 317, 323  
 Fulvene **317**, 370u., 687  
 Funcție de aciditate 206  
 — — undă 58  
 — — — orbitală 58, v. și Orbitali  
 Funcție moleculară 80  
 — proprie 58, v. și Orbitali  
 Furan 647, 717  
 Fuzel 452  
*Gabriel*, metoda 554  
 Galaliță 709  
 Gardinol 823  
*Gattermann-Koch*, sinteza 667  
 Gaz de cocserie 326  
 — — cracare 261  
 — — sinteză 224, 230, 451, 454  
 Gaze de petrol 409  
 — inerte, configurație electronică 46\*  
 — *Gerhardt*, teoria 8, 9  
*Gibbs-Helmholtz*, ecuația 153  
*Girard-Săndulescu T*, reactivul 696  
 Gliceride 808  
 Glicerină 452, 462, 803  
 —, esterii, v. Grăsimi  
 —, monoclorhidrină 460  
 —, obținere din grăsimi 820  
 —, sinteze industriale 456  
 Glicerinaldehidă, configurație 30  
 —, enantiomeri 27  
 Glicidol 456  
 Glicol 455, 458, 462, 514, 711, 803  
 —, monoeteri 511  
 Glicolaldehidă 704  
 Glicol-dimetil-eter 641  
 Glicoli 455u., 514, 516  
 —, deshidratare 514u.  
 —, transpoziții 473  
 Glicozide 840, 867  
 Glioxal 306, 308, 351, 459, 711, 713, 785  
 Glioxalină, v. Imidazol  
 Gliptali 803  
 Glucoză 452  
*Gomberg-Bachmann*, reacția 603, 607  
*Gouy*, balanța 122, 124  
 Grad de disociere 204, 383  
 — — libertate 172  
 — — polimerizare 262, 272, 278  
 Grafit 368  
 —, rețea de 82, 83  
 Grăsimi 805u.  
 —, acizi nesaturați din 780  
 Grăsimi, biochimia 812u.  
 — comestibile 817  
 —, tehnologia 816u.  
 Greutate moleculară 6, 81  
 — —, determinare la polimeri 278u.  
*Grignard*, reactivi 650u., v. și Compuși organo-magnezieni  
 —, reacții 225, 445  
 Grupă acidifiantă 677  
 — amidică 827  
 — azidică 618  
 — carbonil 660u.  
 — carboxil 745u.  
 — cromoforă 549, 584  
 — diazo 600  
 — funcțională 14  
 — hidrofilă 821  
 — hidrofobă 821  
 — migratoare 465  
 — reactivantă 677  
 — vinil 265  
 Guajacol 512  
 Guanidină 850, 868, 871u.  
 —, clorhidrat 873  
 Guanină 871  
 Gudron de cărbuni 326  
 — — lemn 451, 512

- primar 327
- Halogenare directă 418u., 421
- Halogen-ciani 864
- Halogeno-alcani 418u., 426\*
- Halogeno-benzeni 426\*
- Halogeno-butani 426\*
- Halogeno-etani 426\*
- Halogeno-hexani 426\*
- N-Halogeno-imide 831
- Halogeno-metani 426\*
- Halogeno-metilpropani 426\*
- Halogeno-nitrozo-derivați 548, 549, 730
- Halogeno-pentani 426\*
- Halogeno-propani 426\*
- Halogenuri de acizi 787, 794
- alchil 331, 400, 418u., 425, 430, 504, 622, 624, 645u., 654u., 655, 863, 868
- Halogenuri de alchil, izomerizare 469
- — alil 426\*
- — —, transpoziții 485
- benzil 426\*
- — benziliden 426\*
- — vinil 426\*
- Halohidrine 253, 423, 517
- , hidroliză 456
- , transpoziții 473
- Hammett*, funcția de aciditate 206, 735
- Harries*, ozonoliza 256
- Hectan 227\*
- Hemicoloizi 280
- Hemimeliten 325, 326\*, 343\*, 754
- n-Hentriacontan 804
- Heptacontan 227\*
- Heptacosan 804
- Heptadecil-metil-cetonă 752
- Heptadienă-1,5 300
- n-Heptan 130\*, 328, 412
- Heptanal, v. Oenanol
- Heptanol 130\*, 446\*
- Heptenă-1 130\*, 137\*, 250\*
- Hess*, legea 129, 132, 308
- Hexabromciclohexan 306, 420
- Hexacen 365, 366
- Hexaclorbenzen 420
- Hexaclorciclohexan 306, 420, 435
- Hexaclorciclopentadienă 303
- Hexacloretan 425
- Hexacontan 227\*
- Hexacosanol 804
- Hexadeca-heptaen-al 679
- Hexadecan 227\*
- Hexadecanol, v. Alcool cetilic
- Hexadecenă-1 250\*
- Hexadeutrobenzen 416\*
- Hexadienă-1,5 137\*, 300, 717
- Hexadien-al, v. Aldehidă sorbică
- Hexaetilidentetramină 693
- Hexafeniletan 382, 385
- Hexafenilpropan 385
- Hexafluorbenzen 437
- Hexahelicen 41
- Hexahidropiren 368
- Hexahidroxibenzen 464, 500
- Hexahidroxiciclohexan 464
- Hexametilbenzen 326\*, 339, 343\*
- Hexametil-diplatină 659
- Hexameten-diizocianat 864
- Hexametilentetramină 690, 692, 693, 709
- Hexametiletan 146\*
- Hexametilsiloxan 631
- n-Hexan 130\*, 210, 226, 227\*, 228, 377
- Hexandiamină 831
- 1, 6-Hexandiol 458
- Hexanol 130\*, 446\*
- Hexatrienă 295
- Hexenă-1 130\*, 250\*, 258, 377
- Hexen-2-al-1 729
- Hexitoli 463
- Hexogen* 693
- Hibridizare 68u., 88, 105, 109, 136, 190
- , efect de 109
- , grad de 105
- $d^2sp^3$  318
- $sp$  69, 640
- $sp^3$  69, 89, 190, 310
- $sp^3$  69, 89, 190, 239
- Hidrat de amilenă, v. Alcool amilic terțiar
- — cloral 673
- Hidrați ai aldehidelor 672
- — aminelor 560
- — aminoxizilor 566, 579
- Hidrazide 787, 797, **837**, 855
- Hidrazină 591, 592, 613, 695, 851, **855**
- Hidrazin-carboxilat de etil 855
- Hidrazin-dicarboxilat de etil 855
- Hidrazine 386
- alifatic 591u.
- disubstituite 696
- Hidrazobenzen 582, **584u.**
- , transpoziție 587
- Hidrazo-derivați 585u.
- $\beta$ -Hidrazonaftalină 586
- Hidrazon 613, 695
- Hidrandan 245, 370
- Hidrinden 370
- Hidrindone, v. Indanone
- Hidrobenzamidă 693
- Hidrobenzoină 458, 460, **463**
- Hidrocarburi, 12u., 222u.
- , aciditate 211

- alifatic, v. Alcani
- Hidrocarburi aromatice 137\*, 157, 312, 406, 409, 412, 667, 688
- — condensate 370u.
- —, halogenare 420
- — mononucleare 342u.
- —, nitrare 535
- — oxidare 662, 740, 754
- — polinucleare 344u., 648
- —, autoxidare 518u.
- cancerigene 369
- conjugate 137\*, v. și Diene
- cu hidrogen reactiv 317, 370, 687
- —, definiție 3
- , descompunere termică 403u.
- din petrol 409
- , entalpii libere 156
- nebenzenoide, v.
- Hidrocarburi pseu- doaromatice
- nesaturate 13, 247u., 292u.
- — cu dublă legătură 247u., v. și Alchene
- — — triplă legătură 284u., v. și Acetilene
- , oxidare 661u.
- pseudoaromatice 312
- , reacții de acilare 666
- saturate 13
- — aciclice 222u.
- — ciclice 230u.
- —, polaritate 106
- substituie cu izotopi 413
- Hidrochinonă 270, 464, 497, 499, 515
- Hidrogen „activ” 449, 565, 642
- în stare născândă 296, 360, 725, 772
- , molecula de 95
- , orbitali 65
- Hidrogenare, v. Reacții de hidrogenare
- , catalizatori de, v. Catalizatori de hidrogenare
- Hidroperoxid de terț-butil 519, 520
- — ciclohexenă 258, 521
- — cumen 490, 520 — —etil 519, 520
- — 1-hexen-3-il 258
- —metil 519, 520
- —  $\alpha$ -tetralil 520
- Hidroperoxizi 256, 258, 516, 518u., 662, 815, 818
- Hidroxi-acizi 713
- $\alpha$ -Hidroxi-acizi, nitrili 675
- $\beta$ -Hidroxi-acizi 775
- Hidroxi-aldehyde 458
- p-Hidroxi-m-aminofenil-arsinioxid 630
- p-Hidroxi-azobenzen 583, 608
- $\beta$ -Hidroxi-ibutiraldehidă 677, v. și Aldol
- Hidroxi-cetone, v. Aciloine
- Hidroxicolesterol 805
- Hidroxid de benzendiazoni 595, 596
- — difeniliodoniu 440
- — tetrametilamoniu 575u.
- — trietilsulfoni 525
- Hidroxi-hidrochinonă 497, 500
- Hidroxilamină 544, 695, 715, 836
- , derivați 534, 551u.
- Hidroxilamino-nitrili 730
- Hidroximetansulfina de sodiu, v. Rongalită
- Hidroximetil-amide 830
- Hidroxitetracen 502
- Hidroxitripticen 397
- Hidruură de bor 69, 632
- — bor-sodiu, v. Borohidruură de sodiu
- — litiu-aluminiu 444, 797
- Hidruri izoelectronice 54
- Hinsberg*, metoda 563
- Hiperconjugare 80, 140, 378
- Hock*, metoda 490
- Hofmann*, alchilarea 552
- , degradarea amidelor 474, 829, 851
- , — bazelor cuaternare de amoni 575
- , regula de eliminare 577, 578
- Hofmann-Martius*, transpoziția 569
- Hubl*, metoda 811
- Huckel*, regula 312, 322
- , teoria 70u.
- , transpoziția 461
- Hund*, regula 63
- Hunsdiecker*, reacția 749
- Hydroforming, procedeul 328
- Iditol 463
- Ilide 483, 625, 642
- Imbibiție 282
- Imidazol 715
- Imidazolid 666
- Imide 825, 861
- ciclice 830u.
- Imido-dicarboxilat de etil 854
- Imido-esteri 834
- Imine 556, 664
- Iminochinol 571
- Imino-eteri 787, 824, 834, 836, 839
- Indan 370
- Indanone 667, 718, 759
- Inden 212\*, 274, 326\*, 370, 640, 646, 687
- Indice de aciditate 811
- — iod 811
- — refracție 104, 115
- — saponificare 811
- — valență liberă 364
- Indol 326\*
- Inerție chimică 174
- Inferol 823
- Inhibitori 183, 259, 269, 421u., 424

- Inițiatori, v. Promotori  
 Inozitoli 464  
 Intermediar de reacție 164, 335  
 — nestabil, metoda 165, 683  
 Iodbenzen 334, 344, 420, 426\*, 439, 554, 601  
 4-Iodbifenil 344  
 Iodcian 865  
 Iodetan, v. Iodură de etil  
 Iodmetan, v. Iodură de metil  
 Iodoform 434  
 Iodoxibenzen 410  
 Iodozobenzen 439  
 Iodterfenil 344  
 Iodură de acetil 788  
 — — alil 426\*  
 — — benzil 426, 426\*  
 — — butil 426\*  
 — — carbonil 847  
 — — difeniliodoniu 440  
 — — dimetilamoniu 553  
 — — etil 171, 188, 252, 426\*, 428, 539, 636  
 — — etil-zinc 636  
 — — guanidiniu 872  
 — — metil 179, 184, 426\*, 552, 636  
 — — metil-alil-fenil-benzilamoniu 580  
 — — metilamoniu 552  
 Iodură de metilen 392, 428, 708  
 — — metil-magneziu 225, 445u., 565, 659  
 — — propil 237, 426\*  
 — — tetrafenilfosfoniu 625  
 — — tetrametilamoniu 553  
 — — trimetilsulfoniu 525  
 Ioduri de acizi 788  
 Ioni alilici 295, 398, 431, 486  
 — bipolari, v. Amfioni  
 — 54, 284  
 — clasici 399, v. și Carbocationi  
 — complecși 49  
 — cuaternari de amoniu 574, 579, 580  
 — — — arsoniu 48, 626  
 — — — fosfoniu 48, 623, 625  
 — cu punte 200, 399, 476, 656  
 — de acetiliu 790  
 — — aciliu 196, 669, 790, 801  
 — — amidură 211  
 — — azidă 190  
 — — azuleni 323  
 — — biciclobutoni 480  
 — — brom pozitiv 295, 333  
 — — bromoni 200  
 — — carbeniu 393  
 — — carboniu 393, v. și Carbocationi  
 — — cian, catalize prin 198, 675, 703  
 — — cianat 863  
 — — cicloheptatrieniliu, v. Ioni de tropiliu  
 — — ciclopentadienil 316  
 — — ciclopropeniliu 312, 398  
 — — diazoniu 594, 599, 605, 609, 614  
 — — etoxil 450  
 — — fenoni 476  
 — — fenoxid 492, 609  
 — — fluoroni 436  
 — — guanidiniu 871  
 — — hidroniu 53, 201, 202, 207  
 — — —, cataliză prin 215, 443, 614  
 — — hidroxil 201, 202  
 — — —, cataliză prin 215  
 — — hidrură 54, 401, 642  
 — — —, extragere de 402  
 — — —, migrare de 469, 480, 669, 776  
 — — —, transfer de 400, 451, 653, 701  
 Ioni de liat 208  
 — — lioniu 208  
 — — metoxil 450  
 — — nitracidiu 537  
 — — nitroniu 536  
 — — nitrozoni 548, 595  
 — — norbornil 482  
 — — oxalat 765  
 — — perinafteniliu 398  
 — — sulfoni 525  
 — — tiocian 865  
 — — trifenilciclopropeniliu 313  
 — — triiodură 605  
 — — tropiliu 319, 398, 401  
 — deschiși, v. Ioni clasici  
 — neclasici 478, v. și Ioni cu punte  
 —, perechi de 193, 265, 394, 399, 479, 487, 641, 652  
 — solvatați 193, 652  
 Ionizare 15, 195, 394, 746, 757  
 Iperită 524, 532  
 Izoamil-sodiu 645, 646, 650  
 Izobutan 12, 154, 228, 401, 405, 412  
 Izobutenă 89, 137\*, 155, 248, 250\*, 262u., 274, 401, 442, 540, 577, 688, 840  
 —, clorurare 422  
 N-Izobutilanilină 569  
 Izobutil-metil-cetonă 725  
 Izobutiraldehidă, v. Aldehidă izobutirică  
 Izocianat de etil 853, 863, 870  
 — — fenil 849, 853, 864, 867  
 — — metil 849, 864  
 — —  $\alpha$ -naftil 849  
 Izocianați 829, 847, 849, 853, 862, 863, 870  
 Izocianurat de etil 870  
 Izodiazoacizi 597  
 Izodiazometan 617  
 Izodiazotați 596  
 Izoduren 325

- Izo Eugenol 514  
 Izo foronă 681  
 Izohidrobenzoină 463  
 Izomer *anti* 313, 597, 732  
 — *cis* 42, 143  
 — *E* 42, 732, 836  
 — *endo* 300, 479  
 — *exo* 300, 479  
 — *sin* 313, 597, 732  
 Izomer *trans* 42, 143  
 — *Z* 42, 732, 836 Izomerie 4, 7  
 — atropică 37u., 345  
 — *cis-trans*, v. Izomerie geometrică  
 — conformațională 18u., 241u.  
 — de catenă 13, 135, 143  
 — — poziție 14, 143, 341, 350  
 — — valență 323  
 — geometrică 41u., 109, 143, 157, 242u., 251, 313, 549, 584, 597, 716, 732u., 738, 767u., 772, 777, 779, 784, 836  
 — optică 17, 23u., 40, 371u., 525u., 579  
 — — fără carbon asimetric 35u., 516, 732  
 — — prin deviere de la coplanaritate 40  
 — spațială, v. Stereoizomerie  
 Izomerizare, v. Reacții de izomerizare  
 — ceto-enolică 485  
 — izotopică 482  
 — prototropică 703  
 Izonitrili 566, 873  
 Izonitrozoacetofenonă 712  
 Izonitrozoacetona 712  
 Izonitrozo-derivați 546, 730u., v. și Oxime  
 Izonitrozo-metiletilcetonă 712, 715  
 Izooctan 412  
 p-Izoctilfenol 494  
 Izopentan 13, 226, 294, 434  
 Izopentene 484u.  
 Izopren 276, 284, 610, 688  
 —, polimerizare 650  
 Izopropilamină 556, 873 p-  
 Izopropilbenzaldehydă, v. Cuminaldehydă  
 Izopropilbenzen 330u., 343\*, 489, 710  
 Izopropiletenă 248, 250\*, 454  
 Izopropilfenoli 512  
 Izopropil-litiu 650  
 Izopropoxid de aluminiu 701  
 Izosafrol 514  
 Izostilben 347  
 Izotermă de reacție 149  
 Izotiocianat de fenil 860  
 Izotiocianați 858u., 866u., 874  
 Izotioureă 861  
 Izotopi 413u.  
 Izouree 851  
 Împedire sterică 38, 42, 70, 176, 190, 265, 387, 431, 799  
 — — a conjugării 113  
 — Întârzieri 269  
 Jasmonă 711  
 Kalignost 633  
 Kaurit, clei 852  
 Kekule, formula benzenului 305  
 —, structuri 76  
 —, teoria 10  
 Kiafenină 839  
 Kijner-Wolff, reducerea 696  
 Knoevenagel, reacția 686, 771  
 Koch, reacția 741  
 Kolbe, sinteza 225, 376, 380, 741, 755  
 Kucarov, reacția 287, 657, 663  
 Lactone 673, 722, 776  
 Lactonizare, v. Reacții de lactonizare  
 Lande, factorul 123  
 Lanolină 805  
 Lebedev, reacția 293  
 Lecitine 815u.  
 Legături axiale 242  
 — carbon-metal 637u., 652  
 — chimice 15u., 83  
 — —, frecvențe în IR 99\*  
 — —, momente electrice 105  
 — —, reprezentare stereochemică 41u.  
 — —, teoria cuantică 54u.  
 — —, — electronică 45u.  
 — coordinative 48u.  
 — covalente 16, 47, 64u., 131\*  
 — —, energii de disociere 140\*, 187  
 — —, — — legătură 134\*  
 — —, lungimi 84, 85\*, 86  
 — — nepolare 51  
 — —, numărul maxim de 49u.  
 — — polare 51  
 — —, refracții de 119\*  
 — „curbate” 240  
 — de hidrogen 17, 115, 143, 147, 192, 447u., 560, 716, 745, 756, 784, 826, 842, 853  
 Legături de valență, metoda 65u., 75  
 — dipolare, v. Legături coordinative  
 — dipol-dipol 104  
 — duble 13, 48, 70u., 198, 200, 247u., 262, 443, 644, 674, 772  
 — — conjugate 72, 135, 292u.  
 — — cumulate 35u., 292u., 719, 864  
 — —, incremente 117, 118, 125\*  
 — — izolate 300  
 — —, migrări de 300, 484u., 772u.  
 — ecuatoriale 242  
 — heteropolare, v. Legături ionice  
 — homopolare, v. Legături covalente  
 — „inefective” 76

- ionice 16
- ioni-dipoli 17, 114, 147, 148, 192, 399
- metalice 16
- multiple 70u.
- —, deplasări de electroni în, 52u.
- —, incremente 125\*
- $\pi$  70
- $\sigma$  69
- „semi-ionice”, v. Legături coordinative
- simple 41, 47, 222u., 242
- $sp-sp$  88
- $sp^2-sp^2$  88
- $sp^3-sp$  88
- $sp^3-sp^2$  88
- $sp^3-sp^2$  88
- triple 13, 44, 48, 284u., 839
- —, incremente 117, 125\*
- Legea diluției 204
- maselor 149, 202, 203
- efectul cinetic al, 191
- Leuckart- Wallach*, reacția 556
- Lewis*, teoria acizilor și bazelor 194, 216, 274
- Lignină 512
- Lindan 435
- Lindlar*, catalizator 287
- Linoleo-dioline 809
- Linoleum 819
- Linoxină 818, 819
- Lipide 812
- Lorentz-Lorenz*, ecuația 116
- Lossen*, degradarea 836, 867
- Lubrefianți 819
- Lungime de undă 91
- Lysol 497
- Macromolecule 265, 283
- Mafarsen 630
- Magnetismul compușilor organici 121u.
- Magneton Bohr 123, 125
- Malaprade*, oxidarea 459
- 9,10-endo(Maleinanhidro)-dihidroantracen 362
- Maleinimidă 830
- Malonat de etil, v. Ester malonic
- Maltoză 452
- Malț 452
- Manitol 463
- Mannich*, reacția 318, 695
- Markovnikov*, regula 252, 423, 442, 443, 656, 726, 773
- Masă redusă 94, 95
- specifică 140
- Maxwell*, relația 104
- Maxwell-Boltzmann*, legea 169
- Mecanică cuantică, principiul 56u.
- Mecanism AcA 798
- AcB 798
- A1A 798
- A1B 798
- concertat 459
- de reacție, definiție 149
- $E_i$  578
- E1 195u.
- E2 194
- SE1 197
- SE2 196
- SN1 190u.
- SN2 187u.
- SN2' 487
- Meerwein-Pondorf-Verley*, reacția 701
- Melamină 868, 870
- Melana, fibre 844
- Menshutkin*, reacția 171, 189, 554
- Mercaptali 524
- Mercaptani 270, 522u., 825, 860, 866
- Mercaptide 523
- Mercaptoli 524
- Mercur, compuși organici 655
- Merling-Doering*, sinteza 319
- Mersolați 533, 823
- Mersoli 533
- Mesidină 569
- Mesitilen 111, 288, 325, 326\*, 329, 339u., 343\*, 610, 681, 754
- Metaciclofani 372
- Metacolesterol 805
- Metacrilat de metil 265, 268\*, 273, 276, 778
- Metalare, v. Reacții de metalare
- Metal-cetili 457
- Metaldehidă 707
- Metale tranziționale, cianuri 843
- —, compuși organici 658
- —, complecși aromatici 314u., 318
- —, — cu alchene 253, 659
- —, — — alchine 290
- Metan 130\*, 156\*, 212\*, 223, 226, 227\*, 228, 229, 285, 404, 412, 449, 840
- , căldură de ardere 132
- , — — formare 132
- , oxidare 662
- Metan-d<sub>4</sub>, v. Tetradeuterometan
- Metanal, v. Formaldehidă
- Metandiazotat de potasiu 612
- 1,6 Metanociclododecapentaenă 322
- Metanol 130\*, 211, 212\*, 229, 446\*, 451, 663, 700
- Metantioil 445, 522, 523
- Metilacetilenă, v. Propină
- Metilamină 445\*, 552, 556, 559\*, 561\*, 572, 611, 709, 842, 853

- Metilanilină 553, 559\*, 564, 667, 853  
 —, clorhidrat, transpoziția 569  
 9-Metilantracen 326\*, 396  
 Metilarsină 626  
 Metilarsinoxid 627  
 Metilazidă 618  
 p-Metilbenzaldehydă, v. Aldehydă toluică  
 Metilbenzilgloximă 715  
 2-Metilbutadienă, v. Izopren  
 2-Metilbutanol-1, v. Alcool amilic optic activ  
 2-Metilbutanol-2, v. Alcool amilic terțiar  
 2-Metilbutanol-3 446\*  
 2-Metilbutanol-4, v. Alcool izoamilic  
 Metilbutene 250\*  
 Metilcetenă 719, 721, 723  
 Metil-cetone 664  
 Metilchinol 571  
 Metilchinoline 326\*  
 Metilciclohexan 234, 235\*, 236, 242, 328  
 2-Metilciclohexanonă 472, 697  
 Metilciclohexene 391, 484  
 Metilciclopentan 235\*, 236  
 Metilciclopentene 249  
 Metil-cupru 659  
 Metildiclorarsină 627  
 Metilenă 234, 306u., 390u., 616, 873  
 Metilenciclohexan 249, 484  
 Metilenciclopentan 249  
 Metilen-dianilină, v. Difenildiaminometan  
 Metil-etil-cetonă 98, 327, 664, 671\*, 710, 712  
 Metil-etil-eter 507  
 Metil-fenil-cetonă, v. Acetofenonă  
 Metilfenilhidrazină 564  
 Metilfenilnitrozamină 564  
 Metil-fenoli 496  
 2-Metilfluorenă 604  
 N-Metilformanilidă 668  
 Metilfosfină 445\*, 622  
 Metilgloxal 308, 712, 713  
 N-Metilgranatanină 576  
 2-Metilheptan 146\*  
 3-Metilheptan 538  
 3-Metil-1, 5-hexadienă 300  
 Metilhidrazină 591  
 Metilhidrochinonă 571  
 Metilindeni 326\*  
 Metilizonitril 874  
 p-Metilizopropilbenzen 329, 343  
 3-Metil-6-izopropilfenol 494, 497  
 Metil-litiu 617, 639, 644u., 658, 664  
 Metilmercaptan 445\*, 522, 523  
 Metilnaftalină 326\*  
 Metiloluree 852  
 Metilpentani 226, 228  
 α-Metil-piridină 647  
 Metilpiridine 326\*  
 2-Metilpropanal, v. Aldehydă izobutirică  
 Metilpropanol-1, v. Alcool izobutilic  
 Metilpropanol-2, v. Alcool *terț*-butilic  
 2-Metilpropenă 250\*  
 Metil-n-propil-fenil-fosfină 582  
 5-Metilresorcină, v. Orcină  
 Metilsenevol 867  
 Metil-sodiu 645  
 α-Metilstiren 274, 343  
 Metiltaurină 823  
 N-Metil-p-toluensulfonamidă 612  
 Metiltriclorosilan 630  
 Metiltriclor-titan 277  
 N-Metiluree 612, 853  
 N-Metiluretan 612, 849  
 Metil-vinil-cetonă 289, 680  
 Metil-vinil-eter 663  
 Metil-vinil-metanol 486  
 Metoda carbonilării 741, 750, 776  
 — cinetică 138  
 — conductibilității 204  
 — echilibrului termic 138  
 — electrometrică 204  
 — impactului de electroni 139  
 — indicatorilor 205  
 — intermediarului nestabil 165, 683  
 — legăturilor de valență 65u., 75  
 — oglinzilor 373  
 — orbitalilor moleculari 65u., 74  
 — polimerizării redox 267  
 — presiunii osmotice 279  
 — stării staționare 165, 683  
 — ultradiluției 245  
 — vâscozității 279  
 p-Metoxibenzil 715  
 Meyer, sinteza 539  
 Mezocoloizi 280  
 Mezoeritritol 462  
 Mezomerie 73  
 Miceli 821  
 Michael, reacția 678, 774  
 Micomicina 786  
 Migrare, aptitudini de 474  
 — de alchil 475, 569  
 — *trans*, regula 476  
 Modificatori 271, 274  
 Molecularitatea reacției 161u.  
 Molecule achirale 25  
 — activate 168  
 — chirale 25, 464, 516  
 — —, notarea configurației 28, 29  
 — —, numărul izomerilor optici 30u.  
 Molecule, configurație 17  
 —, conformație 18u.

- de hidrogen 64
- — —, curba de energie potențială 95
- — —, energia de disociere 96
- — —, orbitali 65
- diamagnetice 63
- ion de hidrogen 64
- „marcate” 413u.
- organice, conformația 18u.
- —, momente electrice 101u.
- —, spectre de absorbție 90u.
- paramagnetice 63
- polare 101
- Moloxid 258, 699
- Molozonidă 257
- Moment de inerție 93
- dipolar atomic 105
- electric 43, 51, 94, 101u., 108\*, 875
- — global 105, 106
- — indus 103
- —, semnul 111, 112
- — transversal 107, 111
- magnetic 123
- — de spin 121, 125
- — indus 122
- — orbital 121
- — permanent 121, 122
- mecanic de spin 123
- — orbital 123
- Monoacetine 802
- Monoalchil-guanidine 872
- Monoaril-hidrazine 588u.
- $\alpha$ -Monoclorhidrina glicerinei 456, 460
- Monoclorosulfamide 532
- Monodeuteroenzen 415, 416\*
- Monomeri 265
- Morse*, ecuația 96
- Mosc sintetic 546
- Mosotti-Clausius*, ecuația 103
- Musconă 710
- Naftacen 366
- Naftalină 156\*, 322, 326\*, 384u., 368, 369\*, 666
- , acizi sulfonici 529, 823
- Naftalină, oxidare 769, 792
- sodată 649
- 1.5-Naftalindiamină, diizocianat 864
- Naftenați 740, 753, 769
- Naftene, v. Cicloalcani
- $\alpha$ -Naftilamină 349, 352, 489, 554, 557, 559\*, 609
- $\beta$ -Naftilamină 352, 557, 559\*
- Naftoli 326\*, 352, 489, 491\*, 557, 608, 610
- $\beta$ -Naftonitril 531
- Namiotkin*, transpoziția 461
- Nef*, reacția 543
- Negru de fum 230
- Nekali 823
- Nenițescu*, reacția 668, 670
- Neohexan 226
- Neopentan 13, 226
- Neopentanol, v. Alcool neopentilic
- Neopentilamină 471
- Neopren, cauciuc 289
- Neosalvarsan 629
- Nerolină 511
- nouă 511
- Nesmeianov*, reacția 602
- Nickel-Raney, catalizator 252, 674, 767
- Nitramidă 214, 852
- Nitrat de celuloză 505
- — etil 502, 505
- — metil 505
- Nitrați de alchil 505
- Nitril acrilic, v. Acrilonitril
- malonic 839
- succinic, v. Succinonitril
- Nitrili 428, 602, 664, 731, 740, 787, 826, 828, 832, 834, 838u., 861, 874
- , hidroliză 164
- , reducere 555
- Nitrit de amil 593
- — terț-butil 548
- — etil 505, 593
- — izoamil 505, 712
- — metil 503, 505, 712
- Nitroacetanilidă 567
- Nitro-alcani 214, 539
- Nitro-alchene 539
- Nitro-alcoolii 539, 682, 701
- Nitroaniline 555, 567, 593, 601
- 9-Nitroantracen 361
- Nitrobenzaldehydă 604, 704, 779
- Nitrobenzen 112, 113, 120\*, 210, 304, 340, 534u., 540, 546, 657
- Nitro-benzizoxazol 733
- Nitrobutan 536
- Nitroceluloză 505
- Nitro-cetone 701
- 9-Nitro-trans-decalină 538
- Nitro-derivați 229, 253, 270, 534u., 582, 681, 682
- aci-Nitro-derivați 542u., 836
- Nitro-dihidroantranol 361
- p-Nitrodimetilanilină 114
- Nitroetan 536, 539, 540, 543\*
- Nitroetanol 539
- Nitroetenă 546
- Nitrofenantren 356
- p-Nitrofenilhidrazină 696
- o-Nitrofenol 493



- Nitroform 545  
 Nitroglicerină, v. Trinitat de glicerină  
 Nitroguanidină 872  
 Nitrometan 113, 192, 210, 212\*, 394, 473, 536, 539u., 543\*, 545, 682, 876  
 3-Nitro-3-metilheptan 538  
 $\alpha$ -Nitronaftalină 349, 350, 536  
 $\beta$ -Nitronaftalină 602  
 Nitronați de alchil 545  
 Nitronitriți 253  
 Nitropentani 536  
 Nitropropani 536, 543\*  
 $\omega$ -Nitrostiren 682  
 Nitrotolueni 339, 535, 540  
 Nitrouree 852, 855  
 Nitrouretan 855  
 Nitrozamine 564, 589, 590, 592, 594, 596  
 Nitrozare, v. Reacții de nitrozare  
 Nitrozate 253, 297  
 Nitrozite 253, 548  
 Nitrozoacetanilidă 380, 603, 607  
 Nitrozoalchiluree 612  
 Nitrozoalchiluretani 612  
 Nitrozobenzen 540, 547, 549, 582  
 Nitrozocloruri 253, 548  
 Nitrozo-derivați 534, 546u., 551, 772  
 Nitrozodietilanilină 558  
 p-Nitrozodifenilhidroxilamină 550  
 p-Nitrozodimetilanilină 547, 549u., 558, 574  
 p-Nitrozofenilhidroxilamină 552  
 p-Nitrozofenil-metilnitrozamină 565  
 p-Nitrozofenol 547, 558  
 2-Nitrozoizobutan 546, 547  
 Nitrozometan 548  
 Nitrozometilanilină 564, 599  
 Nitrozometiluree 612  
 Nitrozometiluretan 612  
 Niveluri de energie 55, 170  
 Nonacosan 804  
 Nonan 227\*  
 Nonanol 130\*  
 Nonenă 130\*, 250\*  
 Norbornadienă 302, 659  
 Norbornan 245, 302  
 —, Solvoliza derivaților 479  
 Norbornenă 302  
 Norcaran 391  
 Novolac 690  
 Nucleofilicitate 187, v. și Bazicitate  
 Nucleu aromatic 303  
 Număr atomic 45  
 — cuantic 56  
 — — azimutal 61  
 — — de spin 63, 125, 127  
 — — — nuclear 127  
 — — electronic 93  
 — — magnetic 61  
 — — *principal* 45, 61  
 — — rotatoriu 93  
 — — vibratoriu 96  
 — de ordine 45  
 — — undă 91  
 — octanic 412  
 Nylon, fibre 515, 766, 831  
 Octacosanol 804  
 Octadecan 227\*  
 Octadecanal, v. Stearinaldehidă  
 Octadecanol, v. Alcool octadecilic  
 Octaetiltetramidă-pirofosforică 506  
 Octahidroantracen 361  
 Octahidrofenantren 357  
 Octametiltetramidă-pirofosforică 506  
 Octan 130\*, 146\*, 227\*  
 Octanol-1 130\*, 446\*  
 Octanol-2 766, 798  
 Octatrienal 679  
 Octenă-1 130\*, 250\*  
 Octet de electroni 46  
 Octilfenol 691  
 2-Octil-litiu 640  
 Oenantol 671\*, 709  
 Olefine, v. Alchene  
 Oleo-dipalmitină 809  
 Oleo-distearină 809  
 Oleo-palmito-stearină 808  
 Omologi 14  
 Opanol 284  
*Oppenauer*, reacția 701  
 Orbitali 58u., 62\*, v. și Hibridizare  
 — atomici 58u., 62u.  
 — *d* 59, 61, 71  
 — de antilegătură 65  
 — — legătură 64, 65, 67, 68  
 — degenerați 61, 75  
 — *f* 59  
 — *g* 59  
 — hibridizați 68  
 — moleculari 64  
 — — *extinși* 75, 139, 378u.  
 — —, metoda 65, 74  
 —, ocuparea cu electroni 63  
 — p 59u., 139, 378  
 —, principiul întrepătrunderii maxime 68  
 — s 59u.  
 Orcină 499  
 Ordin de legătură 87  
 — — reacție 158, 186, 587  
 Orlon, fibre 844  
 Ortocarbonat de etil 848, 871  
 Ortoesteri 214, **824**, 848

- Ortoformiat de etil 664, 824, **848**  
*Orton*, transpoziția 570  
*Ostwald*, legea diluției 204  
 Oțet de lemn 451, 751  
 Ovalen 368  
 Oxalat acid de potasiu 760  
 — de argint 761  
 — — calciu 760  
 — — etil 796  
 Oxalat de mercur 761  
 — — metil 796  
 — — sodiu 760  
 — feric 760  
 Oxamidă 830, 843  
 Oxid de cacodil 627  
 — — carbon, derivați 873u.  
 — — deuteriu 413  
 — — *difenil-aminil* 591  
 — — etilenă, v. Etilenoxid  
 — — mesitol 681, 710, 724, 725  
 — — propilenă, v. Propenoxid  
 Oxidare, v. Reacții de oxidare  
 Oxigen singlet 363  
*Oxime* 547, 695, 730u.  
 Oxină 818  
 Oxirani, v. Epoxizi  
 Oxisulfură de carbon 856, 867  
 „Oxo”, sinteză 670  
 Ozonide 256u.  
 Palmitat de cetii 804  
 — — dodecil 249  
 Palmito-dioleină 809  
 Palmito-distearină 809  
 Paludrină 873  
*Paneth*, tehnica 373  
 Paracetaldehidă 707  
 Parachor 140u.  
 Paracian 843  
 [2, 2]-Paraciclofan 371  
 Parafină 230, 410  
 Parafine, v. Alcani  
 Paraformaldehidă 705, 708  
 Paraglioxal 711  
 Paraldehydă, v. Paracetaldehydă  
 Paramagnetism 121, 123u.  
 Pararosanilină 707  
 Paration 506  
*Pauli*, principiul 62, 364  
 Păcură 410  
 Pentacen 365, 366  
 Pentacloretan 425  
 Pentacontan 227\*  
 Pentacosan 227\*, 804  
 Pentadecan 227\*  
 Pentadienă 1, 3 576  
 Pentadienă-1, 4 137\*  
 Pentaeritritol 107, 680  
 —, nitrat 505  
 Pentafen 367u.  
 Pentafenil-fosfor 625  
 Pentafenil-p-xilen 384  
 Pentahidroxiciclohexan 465  
 Pentain-enă 291  
 Pentametilbenzen 326\*, 343\*  
 Pentametenoxid 514  
 Pentan 13, 130\*, 135, 226, 227\*, 412, 434  
 Pentandiol-1, 5 514  
 Pentanoli 130\*, 446\*, 455  
 Pentanonă-2 472  
 Pentanonă-3 664, 671\*  
 Pentasol 454  
 Pentatriacontan 227\*  
 Pentene 130\*, 137\*, 250\*, 391, 407  
 Pentitoli 463  
 „Pentrită” 505  
 Peracizi organici 255, 516, 698, 787, 793u.  
 Perbenzoat de tert-butil 267  
 Perbromură de diazobenzen 594  
 — — diazoniu 619  
 Perbunan 844  
 Perclorat de diazoniu 594  
 — — nitrozil 548  
 — — *trifenilmetil* 394u., 400  
*Perclor-metilmercaptan* 856  
 Perechi de ioni 193, 265, 394, 399, 479, 487  
 641, 652  
 Perfluorantracen 436  
 Perfluorciclohexan 436  
 Perfluordecalină 436  
 Perfluoretan 438\*  
 Perfluoretenă 234, 439  
 Perfluorheptan 436  
 Perfluoruri, v. Fluorocarburii  
 Perhalogenuri de diazoniu 594  
 Perhidroantracen 361  
 Perhidrofenantren 357  
 Perilen 368  
 Perioadă de inducție 183, 258, 260  
*Perkin*, condensarea 604, 635u., 771, 793  
 —, sinteza 231, 763, 764, 779  
 Perlön, fibre 832, 864  
 Peroxid de acetyl 375, 378, 794  
 Peroxid de apocamfoyl 381  
 — — *benzoil* 259, 267, 375, 380, 421, 794  
 — — *p-brombenzoil* 267  
 — — *terț-butil* 519  
 — — *etiliden* 509  
 — — *izopropiliden* 509  
 — — *propionil* 375  
 — *dimer ciclic* 257

- polimer 257
- Peroxizi 258, 518u., 722
- de acil 379, 382, 787, 793u.
- —, descompunere 375
- Pestox 506
- Petrol 327, 408u.
- , acizii din 753
- Picen 367
- Pinacol 294, 457, 473
- Pinacolonă 460, 473, 482, 671\*
- Piperazină 558
- Piperidină 558, 561\*, 576, 833
- Piperilenă 576
- Pirazol 616
- Pirazolină 616, 728
- Piren 326\*, 367, 369\*
- Piren-chinone 368
- Piridină 311, 326\*, 558
- Pirocatechină 497
- , carbonat 498
- Pirofosfat de tetraetil 506
- Pirogalol 385, 497, 499
- Pirol 326\*, 558, 717
- Pirolidină 558, 576
- Piroliză, v. Reacții de piroliză
- $\alpha$ -Pironă 315
- Plan de simetrie 25
- Planck, constanta 55, 92, 127
- Plasmalogeni 816
- Platforming, procedeul 328, 411
- Polarimetrie 24
- Polarizabilitate 101, 103, 296
- Polarizație 101, 103
- indusă 105
- moleculară 103, 104
- — de orientare 104
- — indusă 104
- Poliacetat de vinil 463
- Policloropren, cauciuc sintetic 289
- Policlorură de vinil 273, **434**
- Policondensare, v.
- Reacții de policondensare
- Poliene ciclice **302**, 312u.
- Poliesteri 802
- Polietenă 271, 276, 277, 283
- Polietilenă, v. Polietenă
- Polietilenglicol 511
- Poliformaldehide 705, 706
- Poline 291
- Poliizobutenă 284
- Polimeri 262u.
- , configurație 277
- de grefare 271 —, dizolvare 282
- macromoleculari 262
- micști 272
- ramificați 271
- Polimerizare **262u.**, 287, 297u., 407, 649, **704u.**, 811
- anionică 276
- cationică 274
- , cinetica 271
- cu promotori organo-metalici 276
- fotochimică 268
- homolitică 266
- ionică 274u.
- pas cu pas 273
- prin reacții consecutive 263
- — — înlanțuite 265
- , procedee de 273
- radicalică 266u., 273
- redox 267
- stereospecifică 277, 650
- termică 268
- Polimetilenă 390, 616
- Polioli 455u.
- ciclici 464
- , complecși cu acid boric 461
- macromoleculari 463
- Polioximetilene 705
- Polisiloxani 631
- Polistiren 284
- Polisulfuri 525
- Politeluro-formaldehidă 390
- Politereftalat de etenă 803
- Pomarsol 858
- Potasiu-carbonil 500
- Potențial de oxidare 638
- Poziție alilică 258, 270, 378, 818
- benzilică 270
- mezo 359
- Prehniten 325
- Prilejaev, reacția 255
- Principiile termodinamicii 152
- Principiul de excludere 62
- întrepătrunderii maxime a orbitalilor **68**
- reversibilității microscopice 174, 799
- schimbării minime de structură 465
- Prins, reacția 688
- Prisman 323, 324
- Produs ionic 203
- Promotori 182, 219, 259u., 267, 274, 276, 451, 522, 592, 655, 794, 832
- Propan 130\*, 227\*, 419
- Propanal, v. Aldehidă propionică
- Propandiol-1, 3 514
- Propanol-1, v. Alcool n-propilic
- Propanol-2, v. Alcool izopropilic
- Propanonă, v. Acetonă
- Propargil, radical 284
- Propenă 22, 89, 130\*, 137\*, 212\*, 237, 247,

- 250\*, 252, 261, 284, 331, 405, 407, 423, 442, 453, 456, 670, 844
- Propenal, v. Acroleină
- Propenoxid 456, 518
- n-Propilamină 444, 559\*
- n-Propilbenzen 330, 331, 343\*
- Propilenclorhidrină 456
- Propilenoxid, v. Propenoxid
- Propină 284, 286\*, 288, 292
- Propinal, v. Aldehidă propargilică
- $\beta$ -Propiolactonă 722
- Propionaldehidă, v. Aldehidă propionică
- Propionat de benzil 802
- — calciu 664
- — sodiu 381
- Propionitril 428
- Proprietăți aditive 72, 116u., 131.
- coloide 280
- extensive 150
- fizice 80u.
- — periodice 46
- intensive 150
- Protoni 45, 53
- , teoria transferului de 201u.
- Prototropie 484u.
- Pschorr*, sinteza 604
- Pseudo-acizi 541
- Pseudocumen 325, 326\*, 343\*, 754
- Pseudo-electroliți 393
- Pseudo-nitroli 545, 548
- Pseudopelleticrină 320, 576
- Pseudorotație 240
- Punct de fierbere 142
- — topire 142, 144
- — transformare polimorfă 144
- izocatalitic 214
- Putrescină 555, 558
- Quaterfenil 344, 346\*
- Quercitol 465
- Quinquefenil 346\*
- Racemici 23, 27
- Racemizare 27, 39, 193, 345, 394, 479, 580u.
- Radicali 126, 179, 372u., 406, 548, 592, 606
- acetil 375
- acetoxi 375, 381
- alchil 372u., 378, 386
- alil 139, 377u., 818
- amoniu cuaternar liber 591
- apocamfil 381
- aril 376, 380
- benzil 139, 178, 378
- benzoil 267
- a,  $\gamma$ -bis-difenilen- $\beta$ -fenilalil 390
- tert-butil 140
- tert-butiloxi 522
- cacodil 627
- , configurație sterică 381
- cu centrul radicalic la azot 589u.
- — — — — oxigen 495
- — viață lungă 380u.
- — — scurtă 225, 373u.
- de echilibru 382u.
- dianisil-aminil 590
- diaril-aminil 589u.
- diaril-aminiloxizi 591
- diarilmetil 384
- bis-(p-dimetilaminofenil)-aminil 590
- difenil-aminil 590
- difenil-picril-hidrazil 590
- , energii de disociere 138u.
- etil 372u.
- fenil 267, 325, 375, 606
- fenilflnorenil 386
- hexil 377
- mesitil-difenil-metil 389
- metil 69, 139, 373u.
- metilalil 378
- nitroxil 708
- , paramagnetism 123
- pentafenil-clclopentadienil 389
- peroxidici 424, 483, 818
- triarilmetil 382u., 385, 388
- tribifenililmetil 388
- tri-tert-butilfenoxil 495
- trifenilmetil 179, 382n., 385, 387, 394, 646
- —, dimer 384
- tripticil 388 Radicali-ioni 457, 591
- triaril-aminil 591
- Radicali liberi, v. Radicali
- Raman*, spectre 100
- Randament cuantic 179, 183, 846
- Raney*, nichel 252, 674, 767
- Raschig*, procedeul 490
- Raze covalente 86\*
- ionice 638
- X, difracție în cristale 81u.
- Rășini alchidice 793, 803
- carbamidice 709, 852
- de aldehide 679
- — anilină 694
- — melamină 871
- — uree 852
- epoxi 691
- fenolice 690
- *siliconice* 632
- Reactanți anionoizi, v. Reactanți nucleofili
- cationoizi, v. Reactanți electrofili
- electrofili 184, 195, 198, 216, 332, 424, 609, 614, 641, 656, 726, 773
- nucleofili 184, 198, 399, 429, 613, 623,

- 626, 644, 727, 773, 845
- Reacții ale grupelor metinice 287
- — legăturilor covalente 178u.
  - autocatalizate 259, 438, 700, 702
- Reacții bimoleculare 158, 170u.
- catalitice 179, 200u., 216u., v. și Cataliză heterogenă
  - catalizate de acizi și baze 212u., 214, 682, 705, 800
  - — — — — tari 264
  - — — clorura de aluminiu, v. Reacții de izomerizare și Reacții Friedel-Crafts
  - — — ionul cian 198, 675, 703
  - — — — — hidroniu 215, 443, 514
  - — — — — hidroxil 215
  - consecutive 164u.
  - controlate cinetic 531
  - — termodinamic 531
  - de acetilare 789, 791, v. și Reacții de acilare
  - — acidoliză 187, 508
  - — acilamino-metilare 830
  - — acilare 562, 563, 668, 721, 790
  - — adiție 13, 197u., 237, 251u., 284, 287u., 295, 305, 350, 356, 360, 391, 396, 419, 420, 516, 603, 615, 644, 647u., 650, 672, 676, 721, 725u., 773
  - — — 1,2 295, 772
  - — — 1,4 294, 298, 351, 385, 713, 727
  - — — 1,6 295
  - — — anti-Markovnikov 252, 424, 726, 773
  - — — *cis* 220, 254, 347, 392
  - — — dimerizantă 649
  - — — fotochimică 421
  - — — în condiții peroxidice 252, 424
  - — — nucleofilă 588
  - — — solvolică 423, v. și Reacții solvolitice
  - — alchilare 330, 337u., 400u., 412, 493, 519, 552u., 591, 592, 731, 854, 863
  - — — exhaustivă 574
  - — arilare 603, 607
  - — arsenare directă 628
  - — autoprotoliză 202, 207\*
  - — autoxidare 258u., 385, 509, 518u., 551, 698, 811
  - — autocatalitică 818
- Reacții de benzoilare 789
- — carbonilare 741, 750, 776
  - — carboxilare 644, 740
  - — cianoetilare 845
  - — ciclizare 230, 236, 245, 667, 717, 728, 758, 759
  - — cicloadiție 233u., 722
  - — — — — [2 + 1] 234, 391
  - — — — — [2 + 2] 234, 298, 723
  - — — — — [4+2] 298, v. și Sinteze dien
  - — ciclodimerizare 234, 313, 439, 779
  - — clorometilare 315, 332
  - — clorosulfonare 532
  - — condensare aciloinică 233
  - — — ale grupei carbonil 677u., 682, 703, 771
  - — — pinacolică 456, 726
  - — cracare 403, 405u.,
  - — cuplare 596, 608
  - — dealchilare 426
  - — decarboxilare 225, 226, 249, 748, 758, 761, 813
  - — degradare 574u., 577, 749, 752, 829, 836u., 851
  - — — — — oxidativă 255
  - — dehidrogenare 155, 221, 228, 249, 293, 327, 328, 405, 451, 584, 663, 698
  - — demetanare 405
  - — deplasare a legăturii duble 772, 774u.
  - — desaminare 471u., 480
  - — descompunere catalitică 616, 653
  - — — fotochimică 179, 375, 390, 616
  - — — heterolitică 520
  - — — termică 179, 249, 390, 403a., 616, 642, 664, 719, 758
  - — — — — heterolitică 520
  - — deshidratare 450, 460, 514, 515, 758
  - — dezlocuire 172, 176, v. și Reacții de substituție
  - — diazotare 593u.
  - — dimerizare 269, 373, 384, 549
  - — disociere electrolitică 393
  - — disproporționare 269, 332, 374, 386, 585, 622, 700
  - — eliminare 194u., 247, 284u., 402, 424, 433, 770
- Reacții de eliminare bimoleculară 194, 577
- — — unimoleculară 194, 402, 467, 578, 684
  - — enolizare 653
  - — esterificare 151, 508, 795, 797u., 800
  - — — eterificare 492, 508
  - — extragere de hidrogen 386, 819
  - — — — — ion de hidrură 402
  - — — — — protoni 642
  - — halogenare 418u.
  - — hidroborare 443
  - — hidroformilare 670
  - — hidrogenare 220, 223u., 237, 251, 287, 296, 305, 357, 360u., 443u., 494, 672, 725, 772, 797, 817, 828
  - — hidroliză 159, 161, 162, 214, 224, 427,

- 428, 452, 455, 531, 631, 663, 740, 796, 797u.,  
 — — inițiere 176, 182, 266u.  
 — — ionizare 15, 195, 394, 746, 757  
 — — izomerizare 228, 285, 295, 328, 330, 332, 402, 406, 469, 518, 755  
 — — catalitică 228, 236, 249  
 — — îngustare de ciclu 321, 471, 472, 668, 714  
 — — întrerupere 182, 259, 267, 421u.  
 — — lactonizare 776  
 — — lărgire de ciclu 471, 472, 615, 733  
 — — mercurare 656, 657  
 — — metalare 646  
 — — neutralizare 748  
 — — nitrare heterolitică 536, 537 ‘  
 — — — homolitică 538  
 — — nitrozare 538, 546u., 712  
 — — ordinul I 158u., 430  
 — — — II 158u., 430, 443  
 — — oxidare 228, 254u., 351, 450u., 456, 565, 661u., 698u., 726, 739, 769, 770  
 — — oxidare  $\beta$  812  
 — — oxido-reducere 267, 700u.  
 — — ozonizare 256  
 — — patru centre 197, 513, 644u.  
 — — piroliză 179, 249, 293, 325, 327, 390, 403, 616, 642, 664, 719  
 — — policondensare 283, 690  
 Reacții de polimerizare 262u., 271, 287, 297, 299, 497, 649, 704u., 811  
 — — propagare 182, 259, 266u., 421u., 704u.  
 — — reducere 540, 554u., 589, 600, 652, 665, 713, 750, v. și Reacții de hidrogenare  
 — — — electrolitică 541  
 — — saponificare 161, 740, 754, 811  
 — — schimb izotopic 175, 220, 415  
 — — — metal-halogen 643  
 — — — metal-metal, v. Transmetalare  
 — — solvoliză 432, v. și Reacții solvolitice  
 — — stabilizare 179, 181  
 — — substituție 229, 304, 419, 420, 493, 496  
 — — — aromatică electrofilă 332u., 339u., 345, 350, 356, 538, 567, 569, 608, 609, 669  
 — — — — homolitică 380  
 — — — — nucleofilă 599  
 — — — electrofilă 184, 195, 210, 315, 640, 644  
 — — — izomorfă 221  
 — — — în poziție alilică 257u., 419, 422  
 — — — nucleofilă 184, 210, 429, 676  
 — — — — bimoleculară 186, 425, 429 801  
 — — — — efecte sterice în 431  
 — — — — unimoleculară 186, 399, 425, 429, 467, 605, 800  
 — — sulfonare 528u.  
 — — — aromatică 530  
 Reacții de transesterificare 796, 799, 803  
 — — transfer de alchil 651  
 — — — — electroni 47, 178, 380, 386  
 — — — — halogen 379  
 — — — — hidrogen 376u.  
 — — — — ion de hidrură 248, 400, 451, 469, 471, 653, 701  
 — — — — lanț 270, 377  
 — — — — protoni 202, 209, 216, 415, 473, 587, 646  
 — — — radicalic 270  
 — — transmetalare 644  
 — — — trei centre 176  
 — determinante de viteză 164  
 — dien, v. Sinteze dien  
 — electrociclice 238, 314  
 — endoterme 152  
 — exoterme 152, 268  
 — fotochimice 183, 268, 347, 390u., 616, 779  
 — Friedel-Crafts 315, 318, 330, 337u., 347, 359, 400, 493, 623, 624, 666, 775, 788, 790, 792, 847  
 — haloforme 433  
 — heterogene 200, 702  
 — heterolitice 178, 184u., 393, 422, 490, 605u., 641  
 — homolitice 178, 179u., 258, 266, 374, 421, 424, 518, 533, 606u., 699, 720, 818, 846  
 — — autocatalizate 259  
 — — înălțuite 181, 262u., 421  
 — „lente” 171  
 — „normale” 171  
 — omogene 200  
 — organice, teoria electronică 178u.  
 — periciclice 233  
 — prin atomi liberi 176  
 — protolitice, v. Reacții de transfer de protoni  
 — pseudounimoleculară 161u., 190  
 — regiospecifice 252  
 — reversibile 162, 530, 678, 682, 795u., 800  
 — sigmatropice 301, 513  
 — solvolitice 186, 190, 192u., 487, 800  
 — stereoselective 220, 287, 299, 578  
 — stereospecifice 277, 299, 391, 736  
 — unimoleculară 158, 170  
 — — în fază gazoasă 176u.  
 Reformare catalitică 328, 411  
 Refracție atomică 116u.  
 — de legătură 117u., 119\*, 120\*  
 — moleculară 104, 115u., 118, 724  
 — —, exaltația 120, 120\*

- specifică 116
- Regiuni spectrale 90
- Regula covalenței maxime 50
- de prioritate a substituenților 29, 42, 732
- — selecție a tranzițiilor electronice 93, 96
- Regula dubletului 68
- migrării *trans* 476
- octetului 49, 50, 68
- Relon, fibre 832
- Reppe*, sinteza acetilenelor 288
- , — acizilor 741
- , — ciclooctatetraenei 289
- RES, v. Rezonanță electronică de spin
- Resită 690
- Resitol 690
- Resol 690
- Resorcină 690
- Revenire externă 193
- internă 193, 479, 487, 605
- — cu transpoziție 487
- Rezonanță electronică de spin 123, 125u.
- magnetică nucleară 127u.
- paramagnetică electronică, v. Rezonanță electronică de spin
- Ribitol 463
- Ricinoleat de sodiu 766
- Ritter*, reacția 839, 840
- Râncezire 815
- RMN, v. Rezonanță magnetică nucleară
- Roehow*, sinteza 631
- Rodan, v. Tiocian
- Rodanură de potasiu 866
- Rodanuri, v. Tiocianați
- Rongalită 676, 709
- Rosenmund*, reducerea 666
- rotație liberă 18, 37, 69, 107, 372
- optică 23u., 30, 161, 372
- restrânsă 18u., 22, 37, 227, 827
- specifică 24
- Rubren 367
- Ruzicka*, metoda de ciclizare 236
- Sabatier-Senderens*, hidrogenarea 223, 251, 494
- Safrol 514
- Saligenină 689
- Salvarsan 629
- Sandmeyer*, reacția 601, 605, 740, 755, 838
- Saponificare, v. Reacții de saponificare
- , indice de 811
- Sarcină „formală” 49
- Sare de măcriș 771
- Săpunuri 820u.
- inverse 823
- Săruri ale aminelor 562
- cuaternare de amoniu 44, 188, 553, 574u., 579u., 580, 591, 823
- — — arsoniu 48, 626
- — — fosfoniu 48, 623, 625
- — — imoniu 833
- de S-alchilizotiuroniu 860
- — amini 591
- — S-benzilizotiuroniu 749
- — diaril-bromoni 441
- — diaril-cloroni 441
- — diaril-iodoni 440
- — diazoni 396, 489, 563, 564, 593u., 611u., 618, 628
- — metoxietil-mercur 656
- — nitroniu 537
- — nitrozil 548
- — oxoni 48, 395, 509
- — sulfoni 48, 525
- — tetraaril-fosfoniu 623
- — triaril-oxoni 510
- — trifenil-oxoni 510
- oniu 48
- Schiemann*, reacția 601
- Schiff*, baze 556, 617, 694, 722
- , reacția 707
- Schmidt*, degradarea 749, 838
- Scholl*, reacția 368
- Schotten-Baumann*, metoda 492, 562
- Schrodinger*, ecuația 58
- Schuezenbach*, procedeul 751
- Scintilatori 414
- SE, v. Reacții de substituție electrofilă
- Semiacetali 674
- Semicarbazidă 693, 852, 855
- Semicarbazone 696, 855
- Semidină 586
- Senevoli 858u., 866u., 874
- Serie omoloagă 14u., 143
- polimer-omoloagă 278
- Serină 815
- Sescevihalogenuri 654
- Sexifenil 344, 346\*
- „Sextet” aromatic 312
- Silani* 54, 630u.
- Silanoli* 631
- Silicat de etil* 503, 506
- — metil 506
- Siliciu, combinații organice* 630u.
- Siliconi* 631
- Simboluri chimice* 47
- Simetrie, centru de* 25
- , efecte de 106
- , plan de 25
- Simmons-Smith, reacția* 392
- Sinalbină* 867
- Singlet, stare* 313, 363

- Sinigrină* 867  
*Sintalină*, v. *1,10-Decilenguanidină*  
*Sinteză anodică* 225, 741, 755, v. și Kolbe, sinteza  
 — *dien* 234, 297, 290u., 302, 322, 355, 360, 362, 728, 844  
 — *oxo* 453, 670  
*SN*, v. *Reacții de substituție nucleofilă*  
*Solan* 823  
*Solubilitate* 142, 146  
*Soluții ideale* 147, 150  
 — *neideale* 147  
 — *tampon* 214  
*Solvatare* 114, 282  
 —, *forțe de* 146  
 —, *putere de* 192  
*Solvenți*, v. *Dizolvanți*  
*Solvoliză*, v. *Reacții solvolitice*  
*Sorbitol* 463  
*Spectre atomice* 46, 90  
 — *continue* 90  
 — *de absorbție* 90  
 — — *benzi*, v. *Spectre moleculare*  
 — — *emisie* 90  
 — — *fibre* 281  
 — — *linii* 55, 90  
 — — *microunde*, v. *Spectre rotatorii*  
 — *electronice vibratorii-rotatorii* 93  
 — *în infraroșu* 94u., 99\*, 448, 661, 746  
 — — *vibrații* 96, 97  
 — *moleculare* 84, 90, 92u.  
 — *Raman* 100  
 — *RES* 376  
*Spectre. RMN* 127u., 449  
 — —, *deplasare chimică* 128  
 — *rotatorii* 93  
 —, *structură fină* 93  
 —, — *hiperfină* 94, 127  
 — *vibratorii-rotatorii* 93, 94, v. și *Spectre în infraroșu*  
*Spectrometre* 90  
*Spectrometrie de masă* 139, 414  
*Spectroscopie în infraroșu* 98  
*Spermaceti*, *ulei de* 804  
*Spin* 62  
*Spirani* 35u, 245, 461, 496, 580  
 —, *izomerie* 35u.  
*Spirocid*, v. *Slovarsol*  
*Spirt de lemn* 451  
*Staab*, *sinteza aldehydelor* 666  
*Stabilitate termochimică* 157  
 — *termodinamică* 157  
 — — *la cicloalcani* 236, 238  
*Stabilizatori de suspensii* 274  
*Standoele* 817  
*Stare aromatică* 303u.  
 — —, *condiții structurale* 311  
 — *de tranziție* 172, 180, 181, 186, 300, 334, 335, 377, 578  
 — — — *ciclică* 513, 568, 643, 653, 702, 862  
 — — — *complexă* 392  
 — — —, *configurația* 173  
 — — —, *teoria* 167u., 172u.  
 — *degenerată* 61, 75  
 — *excitată* 61  
 — *fundamentală* 59, 61  
 — *singlet* 313, 363, 364  
 — *standard* 132, 133  
 — *staționară*, *metoda* 165, 683  
 — *triplet* 313, 363, 364  
*Stark*, *efectul* 105  
*Staudinger*, *metoda* 613  
 —, *relația* 279  
*Stearil-coenzimă A* 814  
*Stearinaldehidă* 671\*  
*Stearo-dioleină* 809  
*Stereochimie*, v. *Stereoizomeria*  
*Stereoizomeria* 17u., 44, 300  
 — *compuşilor azotați* 579  
 — — *organo-metalici* 639u.  
*Stereoizomeria oximelor* 731u.  
 — *sărurilor de sulfoni* 525  
 — *stibinelor* 581  
 — *sulfoxizilor* 527  
 — *transpozițiilor-1,2* 475u.  
*Stevens*, *transpoziția* 483  
*Sticlă plexi* 778  
*Stilben* 273, 347, 355, 414, 647, 648  
 —, *derivați* 603, 696  
*Stiren* 248, 249, 270, 273, 326\*, 343, 649, 650, 722  
 —, *polimerizare* 265u., 381  
*Stobbe*, *condensarea* 686  
*Stokes*, *linii* 100  
*Stovarsol* 630  
*Structuri canonice*, v. *Structuri limită*  
 — *orto-chinoide* 353  
 — *de valență*, v. *Structuri limită*  
 — *fluctuante* 301  
 — „înghețate” 301  
 — *limită* 66, 75u., 78  
 — *mezomere* 73  
 — „sandwich” 318  
*Stuart-Briegleb*, *modele moleculare* 242  
*Substanțe*, *caracterizare* 4u.  
 — *chirale* 27  
 — *dextrogire* 23  
 — *diamagnetice* 121  
 — *feromagnetice* 121  
 —, *formule de structură* 10u.  
 —, *izolare* 4u.



- 
- levogire 23
  - optic active 23
  - paramagnetice 121
  - pure 5
  - tautomere 488
  - Substituenți de ordinul I 340
  - — — II 340, 753
  - , reguli de prioritate 29, 30, 732
  - Substituție, v. Reacții de substituție
  - Succindialdehidă 717
  - , oximă 717
  - Succinimidă 830
  - Succinonitril 555, 754, 845
  - Sulfaguanidină 872
  - Sulfamide, v. Sulfonamide
  - Sulfat acid de etil 247, 253, 442, 503
  - — — fenil 504
  - Sulfat acid de metil 503, 553
  - — — octadecil 504
  - de anilină 571
  - — carbil 553
  - — etil 503, 504
  - — metil 504
  - — nitrozil 548
  - Sulfati acizi 823
  - — de alchil 442
  - de alchil 507, 553
  - Sulfat de metil 503
  - Sulfati de alchil 504
  - Sulfocloruri 527, 532, 563
  - Sulfonal 524
  - Sulfonamide 532, 563
  - Sulfone 211, 522, 526u., 528
  - Sulfoxizi 522, 526u.
  - Sulfură de carbon 326\*, 856
  - — carbonil, v. Oxisulfură de carbon
  - — etil 524
  - — — diclorată 524
  - — metil 524
  - Sulfuri 522, 523
  - de acil 825
  - $\beta$ -Sulfone 533
  - Susceptibilitate de masă 122
  - — volum 122
  - diamagnetică 122
  - — moleculară 124
  - magnetică 121u.
  - moleculară 122
  - paramagnetică 122
  - Tautomeria acidului cianic 863
  - — cianuric 869
  - — tiocianic 865
  - acizilor dialchil-tiofosforici 506
  - alchil-ureei 854
  - amidelor 828
  - amidinelor 835
  - ceto-enolică 488, 501
  - cianamidei 869
  - de valență 321, 324
  - diazo-alcanilor 617
  - diazo-amino-derivaților 620
  - fenolilor 500
  - hidroxi-acenelor 501
  - nitro-derivaților 541u.
  - nitrozofenolului 547
  - prototropică 488, 542
  - triazenelor 620
  - ureei 851
  - Tautomerie 488
  - Tb1 861
  - Teflon 439
  - Tehnologia grăsimilor 816u.
  - petrolului 410u.
  - Temperatură de plafonare 272
  - Tensiune superficială 141
  - Teoria ciocnirilor moleculare 167u., 262u.
  - cuantică a legăturii chimice 54u.
  - dualistă 8
  - electroliților tari 206
  - electronică a legăturii chimice 45u.
  - — — reacțiilor organice 178u.
  - legăturilor de valență 65
  - mezomeriei 73, 78
  - orbitalilor moleculari 65
  - rezonanței 77
  - stării aromatice 304, 311
  - — de tranziție 167u., 172u.
  - — staționare 165
  - tensiunii în cicluri 239
  - tipurilor 9
  - transferului de protoni 201
  - unitară 8, 9
  - TEPP, v. Pirofosfat de tetraetil
  - Teramicină 367
  - Tereftalat de metil 803
  - Tereftalați 755
  - Terfenil 344, 346\*, 414
  - Terilen, fibre 769, 803
  - Termochimie 129u.
  - Termocromie 687
  - Termodinamică chimică 148u.
  - Termoplasticitate 281
  - Termorigiditate 281
  - Terom, fibre 803
  - Tetraacetat de plumb 260, 459
  - Tetraalchil-silani 631
  - Tetraanisilhidrazină 590
  - Tetraaril-etani 385
  - Tetrabromciclobutan 313, 314
  - Tetrabrom-o-xilen 316, 718

- Tetracarbonil de nichel 315, 316  
 Tetracen 365, 366  
 Tetraciclina 367  
 Tetraclorețan 287, 420, 425  
 Tetraclorețenă 425  
 Tetraclořmetan, v. Tetraclořură de carbon  
 Tetracloř-tetrahidronaftalină 351  
 Tetraclořură de carbon 106, **434**  
 — — —, spectru Raman 100, 101  
 — — siliciu 630  
 — — titan 276, 277  
 Tetracontan 227\*  
 Tetracosanol 804  
 Tetradecan 227\*  
 Tetradeuterometan 220, 414  
 Tetra-(p-dimetilaminofenil)-hidrazină 590  
 Tetraetil-plumb 373, 434, 538, 636u., 638\*, 639  
 Tetraetilsilan 631  
 Tetrafenilbenzidină 591  
 Tetrafenilborat de sodiu 633  
 Tetrafenilborați 633  
 Tetrafenilciclobutadienă 315  
 Tetrafenil-ciclotetrafosfină 623  
 Tetrafeniletan 648  
 Tetrafeniletenă 346, 647, 722  
 Tetrafenilhexapentaenă 293  
 Tetrafenilhidrazină 589  
 Tetrafenilmetan 331  
 Tetrafeniloctazen 621  
 Tetrafenil-plumb 637, 638\*  
 Tetrafeniltetracen 367  
 Tetrafluorețenă 437  
 Tetrafluormetan 438\*  
 Tetrafluorură de carbon 436  
 Tetrahidroantracen 361  
 Tetrahidrofenantren 355, 357  
 Tetrahidrofuran 293, 514, 515, 606, 635, 641  
 Tetrahidronaftalină, v. Tetralină  
 Tetrahidronaftol 352  
 Tetralină 351, 662  
 —, autoxidare 519  
 Tetralonă 662, 667, 792  
 Tetrametilbenzeni 325, 326\*  
 Tetrametilciclobutadienă 315  
 Tetrametilciclobutandionă 723  
 Tetrametilenoxid, v. Tetrahidrofuran  
 Tetrametiletenă 137\*, 468  
 Tetrametil-germaniu 638\*  
 Tetrametilmetan 13, 226  
 Tetrametil-platină 639  
 Tetrametil-plumb 373, 638\*  
 Tetrametilsilan 128, 630, 631  
 Tetrametil-staniu 638\*  
 Tetrametilsuccinonitril 376  
 Tetrametil-titan 658  
 Tetranitrometan 107, 545  
 Tetratriacontanol 804  
 Tetrazoli 737  
 Tetritol 458, 462  
 Tetroxid de azot 253  
 Tetroze 458  
 —, configurație 31  
 Textin 823  
*Thiele*, teoria adițiilor 295, 772  
 —, — conjugării 73, 311  
 —, — valențelor parțiale 73  
 Thiram 858  
*Tiffeneau*, transpoziția 473  
 Timol 494, 497  
 Tioacetaldehidă 737  
 Tioacetofenonă 737  
 Tioaldehyde 737  
 Tiobenzofenonă 737  
 Tiocarbamidă, v. Tiouree  
 Tiocarbamilidă, v. Difeniltiouree  
 Tiocarbonați 856  
 Tiocetone 737  
 Tiocian 866  
 Tiocianat de amoniu 859, 865, 871  
 — — argint 865  
 — — guanidină 871  
 — — potasiu 865  
 — — sodiu 865  
 Tiocianați 865  
 — de alchil 858, 866  
 — — alil 866  
 — — benzil 866  
 Tiocianogen, v. Tiocian  
 Tiocol 526  
 Trietilamină 566  
 Tiodiglicol 524  
 Tioeteri 522u.  
 Tiofen 311, 326\*, 342, 717  
 Tiofenoli 522, 602  
 Tioformaldehidă 737  
 Tiofos, v. Paration  
 Tiofosgen 856, 857  
 Tioli, v. Mercaptani  
 Tionilamine 856, 567  
 Tionildietilamină 566  
 Tiosemicarbazidă 861  
 Tiosemicarbazone 861  
 Tiotolen 326\*  
 Tiouree 858u., 868, 871, 872  
 —, derivați alchilați 858, 859  
*Tișcenko*, reacția 701  
 T. N. T., v. Trinitrotoluen  
 Tolan 291, 348, 617  
 p-Tolilhidroxilamină 551

- , transpoziția 571  
 p-Tolilizonitril 875  
 p-Tolilsulfat de etil 527  
 Tolualdehidă, v. Aldehidă toluică  
 Toluchinol 571  
 Toluen 112, 113, 146\*, 177, 212\*, 234, 304, 325, 326\*, 328, 339, 343\*. 662, 753  
 Toluensulfocloruri 532, 831  
 o-Toluensulfonamidă 831  
 p-Toluensulfonamidă 532  
 p-Toluensulfonați, v. Tosilați  
 Toluidine 326\*, 559\*, 561, 569, 573, 620, 755  
 2,4-Toluidindiamină, diizocianat 864  
 p-Tolunitril 755  
 Topire alcalină, metoda 489  
 „Topire dublă” 810  
 Tosilați 437, 476u.  
 Transfer de electroni, v. Reacții de transfer de electroni  
 — — hidrură, v. Reacții de transfer de ion de hidrură  
 — — lanț, v. Reacții de transfer de lanț  
 Transmetalare 644  
 Transpoziția alcanilor 470  
 — o-alchil-fenolilor 512u.  
 — aldehydelor și cetonelor 472  
 — o-alilfenolilor 513  
 — alilică 484, 485u.  
 — β-amino-alcoolilor 473  
 — benzidinică 568, 586  
 — benzilică 714  
 — cetoximelor 733  
 — chinolică 571  
 — cicloalcanilor 470  
 — diazoaminobenzenului 568, 620  
 — diazocetonele 617, 749  
 — difenilinică 586  
 — fenilhidroxilaminei 570  
 — fenilnitraminei 572  
 — glicolilor 473  
 — halohidrinelor 473  
 — hidroperoxizilor 521  
 — pinacolică 460, 473, 481  
 — retropinacolică 469  
 — semidinică 586  
 — Wagner-Meenvein 468, 482, 614  
 Transpoziții aromatice 551, 568, 571, 583  
 — — electrofile 568  
 — — intermoleculare 570  
 — — intramoleculare 571, 572, 586  
 — — nucleofile 568  
 — de la grupa funcțională la nucleu, v. Transpoziții aromatice  
 — intermoleculare 551, 568, 620  
 — intramoleculare 193, 460, 568, 617, 674, 733, 736, 829, 836, 837  
 — în sisteme nesaturate 484  
 — 1, 2 în sisteme anionice 483u.  
 — 1, 2 în sisteme cationice 466  
 — 1, 2 în sisteme radicalice 483  
 — moleculare 465u.  
 Tranziții electronice 93  
 — energetice 55  
 Treoză 31  
 Triacetilbenzen 716  
 Triacetină 802  
 Triaceton-amină 694  
 Triacontan 227\*  
 Triacontanol 804  
 Trialchil-aluminiu 276, 654  
 Trialchil-bor 632  
 Trialchil-borani 443  
 Trialchii-fosfiți 506  
 1,3,5-Triaminobenzen 499  
 Triazene 619u.  
 1,3,5-Triazină 842  
 Triazoli 619  
 2,4,6-Tribromanilină 601  
 1,3,5-Tribrombenzen 111, 601  
 2,4,6-Tribromfenol 493  
 1,2,3-Tribrompropan 766  
 Tribromură de fosfor 425 Tri-n-butilamină 559\*  
 1,3,5-Tri-tert-butilbenzen 324  
 2,4,6-Tri-tert-butilfenol 494u.  
 Tributirină 810  
 Triciclooctadienă 314  
 Tricloracetaldehidă 433, 673, 689, 777  
 Tricloracetona 433, 673  
 1,1,1-Triclor-2, 2-bis-(p-clorfenil)-etan, v. D.D.T.  
 Tricloreten 113  
 Tricloretenă 273, 425  
 2,4,6-Triclorfenol 493  
 Triclorometan, v. Cloroform  
 Tricloronitrometan, v. Cloropicrină  
 Tridecan 227\*  
 Trietanolamină 517  
 Trietil-aluminiu 276, 654  
 Trietilamină 48, 557, 559\*, 561\*  
 Trietilarsină 626  
 Trietil-bor 632  
 Trietilfosfinoxid 623  
 Trifenilamină 554, 559\*, 575, 591  
 Trifenilarsină 626  
 Trifenil-bismut 602  
 Trifenil-bor 632u.  
 Trifenilbrommetan 346, 386  
 Trifenilcarbinol, v. Trifenilmetanol  
 Trifenilclorometan 331, 346, 382, 386, 394,

- 426\*, 427  
 Trifenilfosfină 622, 625  
 Trifenilfosfin-metilenă 625  
 Trifenilguanidină 872  
 Trifenilizoxazol 734  
 Trifenilmetan 212\*, 330, 346, 646, 688  
 Trifenilmetanol 211, 346, 395, 399, 428, 446\*, 455  
 Trifenilmetil-sodiu 386, 579, 646  
 Trifeniltriazină *sim.* 839  
 Trifluordiazoetan 612  
 Trifluoretan 438\*  
 Trifluoretanol 439  
 Trifluoretilamină 612  
 Trifluormetan 438\*  
 Trifluormetil-benzen 538  
 Trifluorpropenă 424  
 Trihalogeno-fenil-metani 426\*  
 Trihidroxialdehide, v. Tetroze  
 Tri-(hidroximetil)-nitrometan 682  
 Triiodmetan, v. Iodoform.  
 Triizobutenă, izomeri 264  
 Triizopropil-aluminiu 654  
 Trilaurină 810  
 Trimetil-aluminiu 637, 654u.  
 Trimetilamină 113, 553, 556, 559\*, 561\*, 572, 575  
 Trimetilaminoxid 566, 579  
 2,4,6-Trimetilanilină, v. Mesidină  
 Trimetilbenzeni 325  
 Trimetil-bor 632  
 N-Trimetilborazină 634  
 Trimetilclorsilan 630  
 Trimetilenciclopropan 323  
 Trimetilenă 89, 137\*, 248, 250\*, 391, 442, 454  
 Trimetilfosfină 622  
 Trimetil-iod-platină 659  
 2,2,4-Trimetilpentan, v. Izooctan  
 Trimetilsilanol 631  
 Trinitrat de glicerină 505  
 1,3,5-Trinitrobenzen 535  
 2,4,6-Trinitroclorbenzen 590  
 Trinitro-derivați aromatici 270  
 Trinitro-1,3-dimetil-5-tert-butilbenzen 546  
 2,4,6-Trinitrofenol 493  
 Trinitrometan 545  
 2,4,6-Trinitrotoluen 535, 546  
 Trioleina 808u.  
 Trioxan 706  
 Trioximetilenă, v. Trioxan  
 Tripalmitină 809, 810  
 Triplet, stare 313, 363  
 Tri-*n*-propil-aluminiu 654  
 Tri-*n*-propilamină 559\*  
 Tripticen 388  
 Tristearină 809, 810  
 Tritiu 335, 414u.  
 Tri-*p*-tolilamină 591  
 Troeger, baza 581  
 Tropilidenă 303, v. și Cicloheptatrienă  
 Trotil, v. Trinitrotoluen  
 Trouton, regula 143  
 Țiței 408u.  
 Udex, procedeul 327  
 Uleiuri 811  
 — de uns 410  
 — eterice 513  
 — sicative 817, 818  
 Ullmann, reacția 344, 507  
 Ultradiluție, metoda 245  
 Unghiuri de valență 88u.  
 Unsori consistente 819  
 Uree 848, 850, 855, 862, 868, 871  
 Ureide 854  
 Uretan 849  
 Uretani 837, 849, 862, 864  
 Urotropină 690, 692, 693, 709  
 Valență 9  
 — parțială 73  
 —, unghiuri de 88u.  
 van der Waals, adsorbție 217  
 — — —, forțe 17, 83, 89, 144, 147, 448, 744, 821, 853  
 — — —, legături 448  
 — — —, raze 89  
 van't Hoff, ecuația 279  
 — —, factorul 210, 211  
 — —, izochora 168  
 — —, legea 213  
 van Slyke, metoda 564  
 Varrentrapp, sinteza 775  
 Velan 823  
 Veratrol 512  
 Vilsmeier, reacția 315, 668  
 Vinilacetenă 289, 296, 687, 844  
 Vinilciclohexenă 294, 297  
 Vinil-etil-eter 288, 488  
 Vinilnaftalină 355  
 Vinilpirazolină 615  
 Vinil-sodiu 646  
 Vâscozitate intrinsecă 279  
 — relativă 279  
 Vâscozitate specifică 279  
 Vistanex 284  
 Viteză de racemizare 39  
 — — reacție 149, 157u.  
 — — —, determinare absolută 176  
 — specifică, v. Constantă de viteză  
 Volhard, metoda 865

Volum atomic 46  
— molecular 140u.  
— — la zero absolut 141  
— *specific* 141  
*Vulcacit* 858  
*Vulcanizare, acceleratori de* 858, 872  
Wagner-Meerwein, *transpoziția* 468, 482, 614  
Walden, *Inversia* 190  
Wallach, *transpoziția* 401, 583  
*Walrat, ceară* 804  
Weygand, *metoda* 666  
Wijs, *metoda* 811  
Williamson, *sinteza* 507  
Wilsmore, *sinteza* 719  
Wittig, *sinteza* 250, 625  
—, *transpoziția* 483  
—, — *hidrazobenzenilor* 587  
Wohl-Ziegler, *bromurarea* 260u.  
Wolff, *transpoziția* 017  
Woodward-Hoffmann, *reguli* 301  
Wohler, *sinteza* 850, 853  
Wurster, *colorantul* 591  
Wurtz, *reacția* 225, 231, 382, 636  
Wurtz-Fittig, *reacția* 329, 359, 626, 643  
*Xantați, v. Alchil-xantogenați*  
*Xanthidrol* 852  
*Xantogenat de potasiu* 002  
*Xantogenați de alchil* 249  
*m-Xilen* 111\*, 140\*, 300, 339, 540  
—, *oxidare* 769  
*o-Xilen* 111\*, 137\*, 146\*, 718  
—, *oxidare* 792  
—, *ozonizare* 308  
*p-Xilen* 111\*, 146\*, 371  
—, *oxidare* 769  
*Xileni* 111\*, 325, 326\*, 343\*  
*Xilenoli* 326\*, 491  
*2,1-Xilidină* 509  
*Xilitol* 403  
*Xilochinonă* 713  
*Z, izomeri* 42  
*Zaharină* 831  
*Zaitev, regula* 433, 577, 578  
*Zeise, sarea* 253, 659  
*Zeisel, metoda* 508, 790  
*Zephirol* 823  
*Zerevitinov, metoda* 449, 565, 042  
*Ziegler, catalizatori* 276u.  
—, *metoda ultradiluției* 245

## CUM SE CREEAZĂ O ȘCOALĂ DE CERCETARE ÎN ȘTIINȚĂ;

### EXEMPLUL LUI COSTIN D. NENIȚESCU

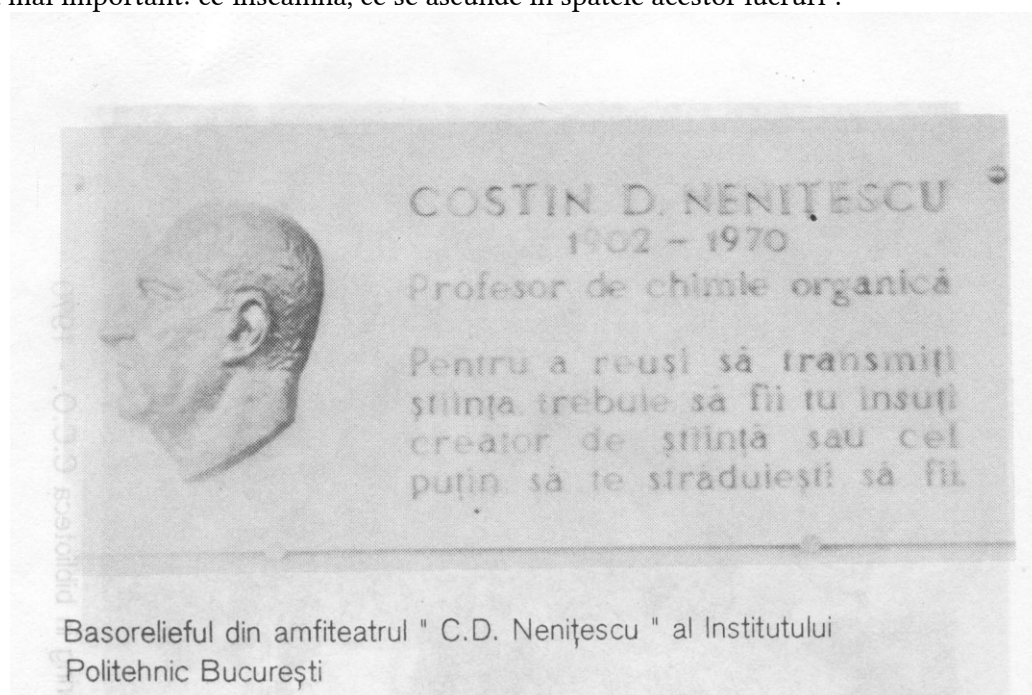
Nu voi stăruie asupra biografiei profesorului și chimistului organician Costin D. Nenițescu fiindcă ea a fost amplu descrisă în mai multe publicații; dintre care cele mai recente sunt o carte apărută în 1995 la Editura Academiei Române și discursul de recepție al doamnei academician Ecaterina Ciorănescu-Nenițescu, soția profesorului Nenițescu, apărut în revista *Academica* în 1994.

Voi încerca să înșir câteva trăsături generale ale creatorului de școală de cercetare prin punctele următoare:

1) O *educație corespunzătoare* care să-i permită să devină un exemplu de urmat pentru discipoli și colaboratori, ca în spiritul moralei kantiene, În exemplul analizat, după absolvirea liceului Lazăr din București, Costin Nenițescu a efectuat studii universitare strălucite la Zurich și un doctorat la München cu viitorul laureat al Premiului Nobel, Hans Fischer. Întors în țară ca proaspăt doctor în chimie, la 23 de ani, începe o carieră universitară, devenind treptat nucleul unui mic grup de colaboratori, cărora se străduiește să le insuflă pasiunea sa de cercetător.

Nu se poate sublinia suficient importanța pe care o are transmiterea directă, de la maestru la ucenic, a pasiunii pentru cercetare. „Știința nu este o vacă ce trebuie mulsă, ci o zeiță căreia trebuie să i te închini, iar studentul nu este un vas ce trebuie umplut, ci o făclie care trebuie aprinsă”

Nenițescu spunea: „De la Hans Fischer am învățat cum se pune problema în cercetare, ce poți să cercetezi și ce nu trebuie să cercetezi, unde să începi și unde să te oprești. Am învățat tenacitatea care trebuie neapărat să fie legată de această operă de cercetare, am învățat și altceva mai important: ce înseamnă, ce se ascunde în spatele acestor lucruri”.



„De la profesorul meu am învățat nu numai știință dar și ceva ce nu se găsește în cărți. Am învățat între altele datorită de a îndrăzni abordarea unei probleme grele, oricât de mult ar

dura și oricât efort ar cere".

Ca o concluzie la acest punct aș dori să semnalez că în educarea viitorilor creatori de școli de cercetare științifică, ei ar trebui să se inspire direct de la surse, nu să cumpere de la „precupeți”. Colaborarea științifică internațională și ridicarea restricțiilor din trecut în călătoriile peste hotare fac acum posibilă trimiterea tinerelor talente acolo unde se face astăzi știința la nivelul cel mai înalt. Am în vedere și faptul că în S.U.A. în prezent o bună parte (uneori chiar o majoritate) a doctoranzilor și cercetătorilor post-doctorali sunt asiatici, iar tinerii și tinerele din Europa de Est sunt bine veniți și dau foarte bune rezultate. Chiar dacă numai unii din ei vor reveni în România, țara va avea de câștigat. Este de datoria universităților, Academiei și fundațiilor să înlesnească trimiterea tinerelor talente la studii post-universitare în principalele centre de excelență din lume. Ca un corolar, fluența în limbi străine, în special engleza, este o necesitate absolută pentru știința actuală.

2) *Pasiunea de a cerceta* și dorința de a transmite această pasiune altora. Ca toți creatorii de școli de cercetare, Nenițescu și-a dedicat viața cercetării și transmiterii științei. Această dedicație nu trebuie înțeleasă ca o izolare într-un turn de fildeș, ori ca o ultraspecializare ce nu lasă loc pentru altceva. Un creator de școală de cercetare este totdeauna și un om de cultură, iar Nenițescu nu făcea excepție, în același timp însă i se poate aplica ceea ce replica Newton atunci când, fiind întrebat cum a descoperit legea gravitației universale, a răspuns: „Foarte simplu: gândindu-mă tot timpul la asta”. Pasiunea de a cerceta, curiozitatea de a afla ceea ce încă nu se cunoaște însuflețesc pe adevăratul cercetător. Geniul constă în a vedea ce văd toți și, în plus, în a înțelege ce n-a înțeles încă nimeni.

Aș aminti ceea ce le spunea Pavlov studenților de la Universitatea din Oxford unde fusese invitat să țină conferințe: „Pentru a crea în știință, trebuie să-i închini toată viața; chiar două vieți dacă ai avea, tot nu ți-ar ajunge.”. Iar în latină, aceeași idee este mai concisă: „Ars longa, vita brevis”.

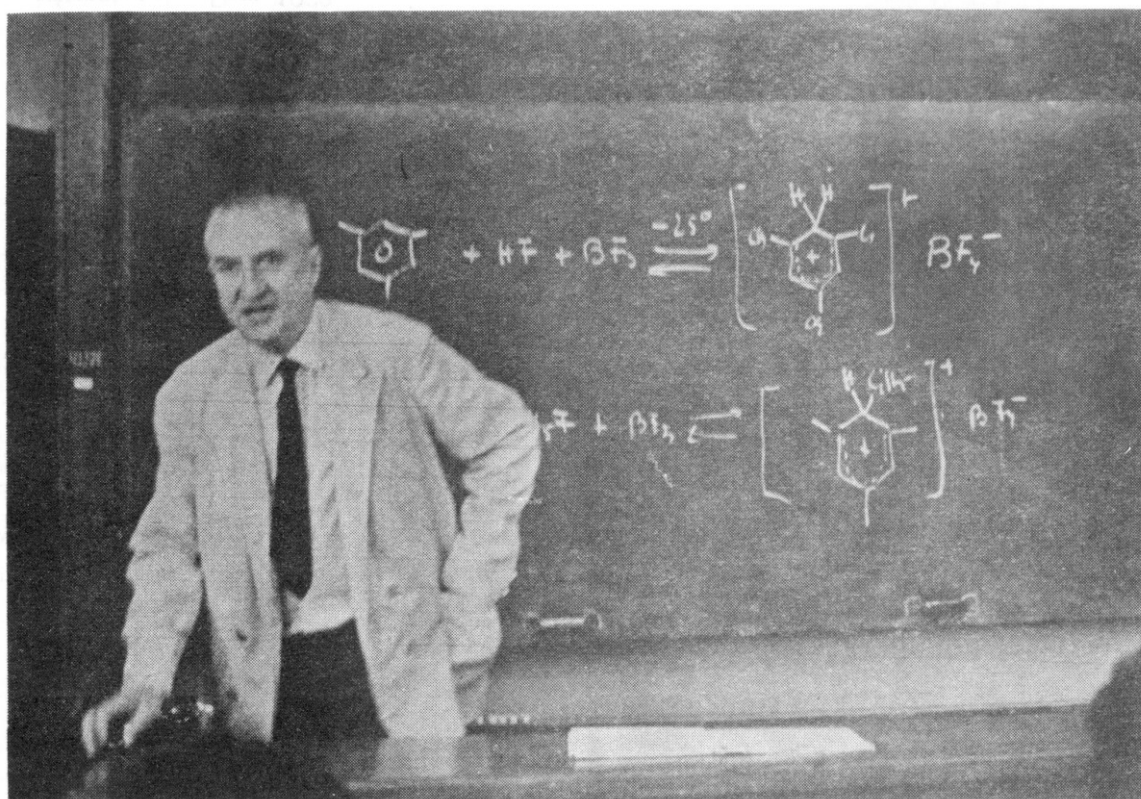
3) Munca *îndârjită* și capacitatea de autoperfecționare și de a birui greutățile. Un adevărat cercetător își dă seama de cât de mult mai are de învățat, de imensitatea necunoscutului care i se deschide în față. Numai semidoctii sunt autosatisfăcuți și-și etalează ostentativ săracele cunoștințe, refuzând să se plece în fața evidenței atunci când evoluția științei face desuete paradigmele acceptate anterior. Atunci când eram student la Facultatea de Chimie Industrială în 1949-1953 și mai târziu ca doctorand și asistent la catedra condusă de prof. Nenițescu l-am auzit adesea spunând studenților: „nu știm”, „nu știu”, „nu se cunoaște încă”. Tocmai el, care știa mai mult decât toți la un loc ! Oare ce alt îndemn la cercetare mai frumos poate auzi tineretul ? Și ce alt exemplu poate fi mai bun decât acela de a-ți vedea profesorul căutând în bibliotecă să se țină la curent cu avansul științei ?

Capacitatea de muncă a celor de la catedra de chimie organică era proverbială în Politehnică: profesorul Nenițescu și colaboratorii lui erau acolo timp de 6-7 zile pe săptămână, 12-14 ore pe zi; era laboratorul unde se stingea lumina cel mai târziu în orele serii, iar când era necesară urmărirea unei cinetici chimice ori a unei separări prin distilare fracționată, se lucra și 24 ori 36 de ore neîntrerupt.

În țările de limbă engleză este cunoscut dictonul: „Refuz să accept pe NU ca un

răspuns". Un creator de școală trebuie să găsească mijloace și căi pentru a-și realiza țelurile, învingând restricțiile care au existat, există și vor exista întotdeauna.

Deși era doctor-inginer în chimia organică și începuse imediat după întoarcerea la București cercetări fructuoase în acest domeniu, așa cum se va vedea mai jos, Costin Nenițescu nu a putut fi promovat pe un post de conferențiar în cariera didactică de la Universitatea București decât la catedra de chimie generală. Câțiva ani mai târziu, în 1935, când nu reușește la concursul de profesor de chimie organică la aceeași universitate, va accepta să devină profesor de chimie organică la Politehnica din București, unde nu exista o facultate de chimie și niciun laborator de chimie organică. Găsește fonduri pentru organizarea și dotarea acestui laborator în industria petrolieră, după ce mai primise ajutor material de la armată pentru cercetări asupra fabricării și combaterii armelor chimice (gazelor de luptă).



C.D. Nenițescu predînd cursul "Mecanisme de reacție în chimia organică"

Și, ca să demonstrez că greutățile prezente cu care se confruntă acum cercetarea științifică românească nu sunt cele mai mari din istoria noastră, aș aminti că după ce a trăit două războaie mondiale, Nenițescu și-a întrerupt practic șirul publicațiilor științifice în timpul și după cel de-al doilea război mondial timp de peste 10 ani, în anii 1942-1949 și 1951-1953 (timp în care a publicat doar cinci articole, adică producția normală a unui singur an), iar în anii 1946-1952 n-a avut acces la nicio publicație științifică occidentală.

4) *Creativitate*; tot ce s-a discutat până acum sunt condiții necesare, dar nu suficiente. Piatra de boltă pentru a crea o școală de cercetare este să ai idei noi și să știi să le pui în aplicare. Aici, de fapt, rezidă cheia succesului, această inexplicabilă scânteie de la Dumnezeu, care-l



apropie pe om de cer și pe savant de artist: fiorul creației. Există cărți și teorii care încearcă să explice cum, când și de ce apar creatorii în artă ori în știință, dar deocamdată nu există vreun consens în această privință.

În exemplul pe care-l discutăm, curând după întoarcerea de la studii la București, Nenițescu inventează două noi sinteze ale indolului, care au rămas cunoscute în literatura chimică sub numele de „reacții Nenițescu”. Dacă există o oarecare filiație între tema lucrării de doctorat efectuată la München și aceste noi sinteze, ambele referindu-se la heterocicluri cu un singur atom de azot, următoarele idei și teme de cercetare care vor continua să ducă în lume faima școlii de cercetare din chimia organică de la Politehnica bucureșteană sunt complet diferite: reacțiile catalizate de clorura de aluminiu anhidră în chimia nearomatică; cercetări în seria ciclobutanului; transpoziții carbocationice; oxidări cu derivați ai cromului hexavalent.

Creatorul unei școli de cercetare științifică are multe idei, dar la fel de importantă ca și creativitatea este *selectivitatea* - să știi care idei sunt realizabile în condițiile date (locale și generale). Ispite apar la tot pasul în știință, dar trebuie știut să deosebești sirenele înșelătoare de zânele bune. Chimia este o știință tânără unde încă apar descoperiri întâmplătoare; creativitate înseamnă și să știi să depistezi un produs secundar neașteptat și să-l cercetezi îndeaproape, atunci când acest drum are perspective. Ca oriunde, unele idei nu sunt realizabile în condițiile sau cu mijloacele aflate la dispoziție; creativitate înseamnă și să poți spune: „gata cu aceste încercări succesive eșuate, ne apucăm de altceva”. Deosebirea între perseverența utilă și încăpățânarea neproductivă nu este atât de mare cât s-ar părea.

5) *Alegerea echipei de colaboratori*. Spre deosebire de artist, creatorul în științele experimentale trebuie să lucreze în echipă. Dacă cercetătorul este cadru didactic, echipa se formează prin selecție dintre studenții cu înclinare și dorință de cercetare; dacă este vorba de cineva care lucrează într-un institut de cercetare, echipa se formează pe criterii de interese științifice comune, ori invers, de complementaritate în cercetări interdisciplinare.

Cum se alege și se formează o echipă ? Primul criteriu este, desigur, cel profesional. Calitățile umane sunt însă și ele esențiale și nu arareori deficiențe ale unor asemenea calități produc mult necaz echipei și uneori o pot distruge.

O echipă se consolidează prin exigență și se cimentează prin relații de prietenie manifestate în cadru extra-profesional. Fie-mi îngăduit să-mi descriu mirarea și bucuria mea ca student din anul III, invitat acasă la profesor la o masă de duminică. Era pentru mine ca o otheadă dincolo de uși închise, dintr-un ritual religios, dar poate că pentru profesor era un test asupra părții nevăzute din om pe care sumarul contact de la catedră între profesor și student nu-l poate scoate la iveală; era poate una din probele ritualului de inițiere pentru a vedea dacă puteam fi cooptat în echipă.

Erau cunoscute vacanțele la munte ori la mare ale unei bune părți a școlii de cercetare a profesorului Nenițescu. Nu se mai discuta chimie; veneau familiile, se cunoșteau interesele și înclinațiile extra-profesionale; în timpul anului universitar, cu ocazia diferitelor aniversări, fie la laborator seara, fie la locuința unui membru al echipei, se organiza o mică petrecere. Coeziunea echipei se vede și astăzi, la exact un sfert de veac de la plecarea dintre noi a

profesorului Nenițescu, „Magistrul”, cum îl numeau colaboratorii.

6) *Calități manageriale*: dozarea justă a echipei de cercetare în ceea ce privește mărimea ei și împărțirea atribuțiilor. Trebuie să se tindă a realiza o masă critică, ce depinde de natura domeniului de cercetare, la care eficiența lucrului în echipă este maximă. Dacă se lucrează sub această mărime, unii membri ai echipei devin copleșiți de sarcini și nu-și pot realiza pe deplin potențialul științific; dacă se depășește masa critică, este foarte probabil să apară conflicte, gelozii și concurență în interiorul echipei.

Atunci când a elaborat proiectul clădirii care este astăzi Centrul de Chimie Organică „C.D. Nenițescu” al Academiei Române, Magistrul l-a dimensionat pentru circa 40 de cercetători (plus personalul tehnic și administrativ aferent), considerând că aceasta este o dimensiune potrivită.

7) *Generozitatea* șefului școlii de cercetare față de colaboratori este și ea o trăsătură esențială. Ea derivă din sentimentele reciproce care leagă membrii echipei. Un adevărat artist ori savant vrea să-și lege numele de o operă, de locul unde s-a născut ori a trăit, vrea să-și facă cunoscută creația, echipa și țara sa, vrea să lase ceva în urmă, vrea să sădească ceva în studenții săi, vrea să facă lumea mai bună, mai comodă, mai prosperă ori mai sănătoasă.

Bucuria de a da și împărtăși altora este egală cu sau mai mare decât cea de a primi. Un proverb indian laudă meseria de dascăl astfel: „învățând pe altul, îl faci pe el mai bogat fără ca tu să devii mai sărac”.

Profesorul Nenițescu și-a dedicat mulți ani din viață scrierii tratatelor universitare de chimie generală (3 ediții din care ultima postumă) și de chimie organică (8 ediții din care ultima postumă).

Atunci când în anii stalinismului au fost lichidate genetica și cibernetica (consecințele se văd și se vor mai vedea în Rusia timp de câteva generații), s-a încercat și atacul asupra chimiei organice așa cum era oglindită în teoria rezonanței inventată de americanul Linus Pauling, dublu laureat al Premiilor Nobel pentru Chimie și pentru Pace. Cursul profesorului Nenițescu, la curent cu tot ce era nou în știință, se baza pe această teorie. Din fericire, el a știut să țină piept cu diplomație și demnitate pasiunilor politice și a continuat să predea aceleași idei dar evitând un timp să folosească cuvântul „rezonanță”. Ironia sorții a făcut ca din cauza prigoanei amintite contra teoriei rezonanței, fosta U.R.S.S. să nu aibă în anii 1960 niciun curs universitar modern de chimie organică și multe generații de studenți de acolo să învețe după traducerea în limba rusă a celor două volume ale chimiei organice de Nenițescu.

Nu numai perfecționarea continuă și publicarea cursurilor sale universitare l-au preocupat pe profesorul Nenițescu, ci el și-a asumat și răspunderea de a redacta cărți de chimie pentru liceu, dedicându-și câțiva ani acestei idei generoase, care a dus la ridicarea apreciabilă a nivelului general al învățământului preuniversitar.

8) *Eficiența științifică*, manifestată prin mai multe aspecte: (i) combativitate atunci când este necesară, în special în afirmarea priorităților științifice în competiția internațională; (ii) publicarea rezultatelor în periodice științifice de largă circulație și desigur în limba științifică corespunzătoare, înainte de ultimul război mondial, germana și engleza își disputau prioritatea,

iar publicațiile majore ale școlii de cercetare luate ca exemplu erau realizate în principalele periodice germane de specialitate.



După acest război, limba internațională a științei a devenit engleza, așa cum se observă la orice congres științific, astfel că în ciuda obstacolelor de vârstă a Magistrului, treptat s-a ajuns ca rezultatele să apară în engleză; (iii) exploatarea în profunzime a rezultatelor interesante și epuizarea filonului odată descoperit; aici, în general, cercetarea românească păcătuiește uneori prin neglijență, mai adesea prin exces, în sensul că mulți cercetători se mulțumesc să continue toată viața să adâncească tema ce le-a fost dată de conducătorul de doctorat ori de șeful de colectiv de cercetare. Am arătat cum Magistrul a inventat noi direcții de cercetare fundamentală; este momentul să amintesc că el a descoperit că petrolul nostru are, alături de numeroasele hidrocarburi, unele baze și unii acizi cu structuri pe care le-a descifrat cu metodele laborioase folosite la acea dată; prin colectivul-nucleu din Politehnica bucureșteană, devenit ulterior ICECHIM sau Centrul de Chimie Organică al Academiei, au fost puse la punct procese tehnologice originale pentru sinteze de medicamente sau de polimeri puse în aplicare la scară industrială.

Aș aminti două dictoane ce-i pot fi utile unui creator de școală de cercetare științifică: „Work, finish, publish” (Michael Faraday); „Panic of error is death of progress”.

Ca introducere la ultimele două atribute ale creatorului unei școli de cercetare, aș cita o strofă din poemul „If” de Rudyard Kipling:

„If you can dream, and not make dreams your master,/ If you can think, and not make thoughts your aim,/ If you can meet with triumph and disaster,/ And treat those two impostors just the same/...

If you can fill the unforgiving minute/ With sixty seconds'worth of distance run,/ Yours is the earth and everything that's in it,/ And what is more, you'll be a mân, my son!"

Calitățile cu care aş dori să închei se referă la modul cum trebuie înfruntate triumful şi dezastrul de care era vorba în versurile lui Kipling.

9) *Modestia după realizarea succesului.* Am amintit de „sintezele Nenişescu” ale indolului. Aş adăuga „reacţia Nenitescu-Ciorănescu de acilare alifatică reductivă” şi „hidrocarbura Nenişescu” cu formula  $(CH)_{10}$  care a fost primul izomer de valenţă al unei anulene; astfel, numele profesorului Nenişescu a rămas pentru totdeauna înscris în „cartea de aur” a chimiei organice.

Recunoaşterea internaţională a şcolii de cercetare formate de Nenişescu s-a manifestat prin invitarea de a contribui cu capitole în monografii editate de prestigioase nume ale chimiei mondiale (editor profesorul George Olah din S.U.A., ulterior laureat al Premiului Nobel).

Recunoaşterea personală s-a manifestat atât în România cât şi în străinătate, în ţară a fost ales ca membru corespondent al Academiei Române în 1945 şi reconfirmat în 1948, iar în 1955 a fost ales ca membru titular; a fost preşedintele Secţiei de chimie a Academiei Române din 1955 până la sfârşitul vieţii, redactor şef al revistelor de chimie ale Academiei Române, şef de catedră la Institutul Politehnic Bucureşti; a primit de două ori Premiul de stat al României pentru procedee noi, originale, de obţinere a unor medicamente; cu ocazia împlinirii vârstei de 60 de ani şi postum i s-au consacrat numere speciale din *Revue Roumaine de Chimie*, *Studii şi Cercetări de Chimie ale Academiei*, *Revista de Chimie Bucureşti*, *Mase Plastice* (în România) şi ample necroloage în reviste străine (*Chemische Berichte*, *Angewandte Chemie*, *Chemistry in Britain*). Echipa i-a păstrat amintirea în numeroase simpozioane şi publicaţii în care s-a străduit să-l facă cunoscut generaţiilor următoare de tineri; el a iniţiat primul institut de cercetare chimică din România împreună cu colegul său din Politehnică, academicianul şi profesorul Emilian Bratu, institut ce avea să devină ICECHIM; a creat Centrul de Chimie Organică al Academiei, actualul Institut de Chimie Organică „C. D. Nenişescu”. În străinătate, a fost invitat să ţină conferinţe plenare la congrese internaţionale, a fost desemnat de colegiul Harvard în 1967 drept conferenţiar „Max Tishler”, efectuând un turneu de conferinţe timp de o lună în Statele Unite. Turneul a fost un mare succes; era însoţit de soţia sa şi de doi din foştii săi colaboratori şi membri ai „echipei”, stabiliţi în S.U.A.

A fost ales, între 1963 şi 1970, membru al unor academii străine: Academia Leopoldina din Halle, Academia Germană de Ştiinţe din Berlin şi Academia Saxonă de Ştiinţe din Leipzig (toate din fosta R. D. G.), Academia Bavareză de Ştiinţe din München (fosta R.F.G.) şi academiile de ştiinţe din fosta U.R.S.S., Polonia, Ungaria şi Cehoslovacia. Societatea Germană de Chimie (fosta R.F.G.) i-a dedicat un omagiu în prestigioasa revistă *Angewandte Chemie* cu ocazia împlinirii vârstei de 65 de ani; în ultimul an al vieţii sale, profesorul Nenişescu a primit medalia de aur August Wilhelm von Hofmann a Societăţii Germane de Chimie din ceea ce era atunci Germania Apuseană, dar n-a apucat să-şi susţină conferinţa, astfel că medalia i-a fost transmisă postum.

Cu toate aceste succese, profesorul Nenişescu a rămas acelaşi om muncitor, dedicat cercetării şi meseriei de profesor.

10) *Curajul în fața adversităților*. Profesorul Nenițescu n-a ezitat să-și spună răspicat părerea, în ciuda adversităților politice, în privința importanței cercetării fundamentale într-o memorabilă ședință a Academiei Române în anul 1970. Despre această ședință îmi permit să citez în întregime textul scris de Geo Bogza în *Contemporanul* (și retipărit în „Paznic de far”):

„Toți se scăldau într-un fel de apă caldă. Care cum își auzea numele, se îndrepta ca un școlar spre tribună și, o poruncă divină de-ar fi urmat, nu s-ar fi supus cu mai multă strictețe canonului.

Era vremea unei platitudini totale, unui conformism fără fund, desfășurate fără pic de rușine pentru bruma de inteligență omenească despre care s-ar fi putut bănuși că mai supraviețuiește.

Într-un târziu a luat cuvântul un om care, în asemenea ocazii, ședea mai mult la locul său, nefăcând parte din categoria celor din care se alegeau oratorii. Era un specialist, un om de strictă specialitate, un om de laborator, și s-ar fi putut să nu vorbească niciodată. Cât am fi pierdut!

De la primele fraze mi-am dat seama că în dosul frunții sale se află o minte bogată și vie, că acea minte este deprinsă să gândească în mod original, și că nu va abdica de la funcțiunea aceasta oricât de puternic ar fi fost tăvălugul șabloanelor. Sub masca, atât de blândă altfel, a unui specialist în chimie, se ascundea un neînvins și invincibil spirit umanist.

Din acea zi, stima mea pentru profesorul Nenițescu n-a mai cunoscut margini. Ea s-a adâncit și mai mult când, cu alt prilej - unul din acele prilejuri care lichefiau mințile - a dat tuturor o lecție, rezumându-se la câteva fraze scurte și demne.

Țara pierde un savant, spune solemnul necrolog. Pierde mult mai mult decât un savant”.

Aș dori să închei aici enumerarea trăsăturilor prin care poate fi caracterizat un creator de școală în știință. Desigur, această enumerare este departe de a fi exhaustivă și, fără îndoială, pot exista și alte căi pentru a atinge acest scop. Exemplul profesorului Nenițescu, întemeietorul de necontestat al școlii românești de cercetare în chimia organică, rămâne însă o minunată călăuză pentru viitoarele generații.

Academician ALEXANDRU T. BALABAN

## CUPRINSUL

## PARTE INTRODUCTIVĂ

## STRUCTURA ȘI REACȚIILE COMPUȘILOR ORGANICI

OBIECTUL CHIMIEI ORGANICE.....	1
--------------------------------	---

<b>I. Structura compușilor organici .....</b>	<b>3</b>
---	----------

1. Formule brute și moleculare. Izomerie (3). Izolarea și caracterizarea substanței (3). Formulă empirică sau brută (4). Formulă moleculară (4). Izomerie (4).

2. Teoria structurii compușilor organici (5). Scurt istoric al teoriilor chimice în secolul al XIX-lea (5). Teoria structurii compușilor organici (7). Catene de carbon. Hidrocarburi (8). Hidrocarburi nesaturate. Legături duble și triple (9). Funcțiuni organice (9). Serii omoloage (10). Legături chimice (10).

3. Stereochimia (partea I) (12). Modelul tetraedric al atomului de carbon (12). Principiul rotației libere. Conformația moleculelor organice (13). Izomerie optică (Enan-tiomerie) (16). Activitate optică (16). Proprietățile izomerilor optici (16). Polarimetrie (17). Condiții structurale care determină apariția activității optice (17). Atomul de carbon asimetric (18). Formule stereochemice (19). Molecule cu mai mulți atomi asimetrici (22). Izomeria alenelor și spiranilor (25). Izomeria atropică (26). Izomerie optică prin deviere de la coplanaritate (29). Diastereoizomerie *cis-trans* (Izomerie geometrică) (30). Stereoizomeria celorlalte elemente (32).

4. Teoria electronică a legăturilor chimice (32). Simboluri (34). Legătura coordinativă (35). Numărul maxim de legături covalente (36). Polaritatea legăturii covalente. Efectul inductiv (37). Deplasări de electroni în legături multiple. Efectul de conjugare (38). Caracterul specific al compușilor organici (38).

5. Teoria cuantică a legăturilor chimice (40). Modelul atomic al teoriei cuantice vechi (40). Principiul mecanicii cuantice (41). Ecuația de undă (42). Orbitali atomici (44). Legătura covalentă. Orbitali de legătură (45). Metode de calcul aproximativ (46). Covalența elementelor (48). Hibridizare (48). Legături multiple (50). Sisteme conjugate (51). Tratarea mecanic cuantică a sistemelor conjugate (52). Hiperconjugare (57).

<b>II. Proprietățile fizice ale compușilor organici. Relații între proprietăți și structură.....</b>	<b>57</b>
--	-----------

1. Distanțe interatomice în compuși organici. Geometria moleculelor organice (57). Difrakția razelor X în cristale (57). Difrakția electronilor în substanțe organice gazoase (59). Relații între lungimea și natura legăturilor covalente (60). Unghiuri de valență (63). Distanțe între atomi nelegați direct (64).

2. Spectre de absorbție ale moleculelor organice (64). Spectre moleculare (66). Spectre rotatorii (spectre de microunde) (66). Spectre vibratorii-rotatorii (spectre în infraroșu) (67). Spectroscopie empirică în infraroșu (70). Spectre Raman (71).

3. Momente electrice ale moleculelor organice (72). Teoria fizică a momentului electric (73). Relații între momentele electrice și structura moleculară (75). Legături între ioni și dipoli electrici. Solvatare (81).

4. Indici de refracție și refracții moleculare (82). Refracția moleculară (82). Proprietăți aditive și efecte constitutive (83). Determinarea refracțiilor atomice și refracțiilor de legătură (84). Refracția moleculară și structura moleculelor (84).

5. Magnetismul compușilor organici (86). Susceptibilitate magnetică (86). Paramagnetism (88). Diamagnetismul compușilor organici (88). Rezonanță electronică de spin (RES) (89). Rezonanță magnetică nucleară (RMN) (90).

6. Termochimie. Energii de legătură (92). Călduri de ardere (92). Călduri de deformare (94). Energii de legătură (95). Energii de conjugare (97). Călduri de hidrogenare (97). Energii de disociere (99).

7. Densitate. Volum molecular. Parachor (100).

8. Punct de fierbere. Punct de topire. Solubilitate (101). Punct de fierbere (102). Punct de topire (103). Solubilitate (104).

### III. Reacțiile compușilor organici.....106

1. Termodinamica reacțiilor organice (106). Izoterma de reacție. Legea maselor (106). Calculul termodinamic al echilibrului (109). Stabilitatea termodinamică a compușilor organici (111).

2. Cinetică chimică. Viteză de reacție (112). Viteză de reacție (112). Ordin de reacție (113). Reacție pseudo-unimoleculară. Molecularitatea reacției (115). Reacții reversibile. Relația dintre constantele de viteză și constanta de echilibru (115). Reacții consecutive (116).

3. Teoria ciocnirilor moleculare. Teoria stării de tranziție (118). Energie de activare (119). Teoria ciocnirilor moleculare (120). Teoria stării de tranziție (122). Entropie de activare (124). Reacții de deslocuire (125). Reacții unimoleculare în fază gazoasă (125).

4. Teoria electronică a reacțiilor organice (126). Reacții homolitice (127). Reacții heterolitice. Reactanți nucleofili și electrofili (130). Substituția nucleofilă. Dualismul mecanismului de reacție (131). Mecanismul SN2 (132). Mecanismul SN1 (134). Reacții de eliminare (137). Substituții electrofile (138). Reacții de adiție la duble legături (140).

5. Cataliza omogenă prin acizi și baze (143). Teoria transferului de protoni (143). Echilibre protolitice (144). Metode experimentale (145). Activități și coeficienți de activitate (146). Funcții de aciditate  $h_0$  și  $H_0$  (147). Acizi tari. Acizi slabi (148). Dizolvați neapoși (148). Baze foarte slabe, acizi foarte slabi (150). Cinetica reacțiilor catalizate de acizi și baze (151). Mecanismul catalizei omogene prin acizi și baze (153). Acizi Lewis (153).

6. Cataliza heterogenă (154). Adsorbție fizică și chimică (154). Suprafața activă a catalizatorului (155). Reacțiile chimice pe suprafața catalizatorului (155).

## PARTEA I

### HIDROCARBURI

#### I. Hidrocarburi saturate aciclice (alcani sau parafine).....158

Nomenclatură (158). Metode de preparare (158). Proprietăți fizice (160). Proprietăți chimice (162). Reprezentanți mai importanți ai clasei (163).

#### II. Hidrocarburi saturate ciclice (cicloalcani sau cicloparafine).....164

Metode de preparare (164). Proprietăți fizice (168). Proprietățile chimice și stabilitatea cicloalcanilor (168). Ciclopropanul și ciclobutanul (172). Ciclopentanul (172). Ciclohexanul (172). *cis*- și *trans*-Decaline (174). Cicloalcani cu inele medii (174). Cicloalcani cu inele mari (175). Compuși bi- și policiclici (175). Reprezentanți mai importanți ai clasei (176).

#### III. Hidrocarburi nesaturate cu dublă legătură (alchene sau olefine).....176

Metode de preparare (177). Proprietăți fizice (179). Proprietăți chimice (180). Reprezentanți mai importanți ai clasei (188).

Polimerizarea alchenelor (189). Polimerizări prin reacții consecutive ionice (189). Polimerizări prin reacții în lanțuite (191). Polimerizări prin mecanism radicalic (192). Inhibitori (194). Transfer de lanț (195). Cinetica reacțiilor de polimerizare (195). Copolimerizarea (197). Procedee tehnice de polimerizare prin mecanism radicalic (197). Polimerizări prin mecanisme ionice (198). Polimerizarea cu promotori organo-metalici (199). Polimerizarea stereospecifică a 1-alchenelor (200). Proprietățile polimerilor macromoleculari (201). Reprezentanți mai importanți (204).

#### IV. Hidrocarburi nesaturate cu triplă legătură (alchine sau acetilene) ..... 205

Metode de preparare (205). Proprietăți fizice și termotehnice (206). Proprietăți chimice (207). Poliine (209).

Reprezentanți mai importanți ai clasei (210).

## **V. Hidrocarburi nesaturate cu mai multe duble legături.....210**

Hidrocarburi cu duble legături cumulate (210). Hidrocarburi cu duble legături conjugate (211). Proprietăți fizice (212). Proprietăți chimice (213). Sinteze dien (215). Hidrocarburi cu duble legături izolate (217). Poliene ciclice (218). Diene policiclice cupunte (218).

## **VI. Structura benzenului și starea aromatică .....219**

Istoric (219). Proprietățile benzenului (caracterul aromatic) (220). Formula lui Kekule (220). Reacții de adiție ale benzenului (221). Echivalența legăturilor C—C în benzen (222). Energetica moleculei de benzen (223). Geometria moleculei benzenului (224). Formule (225). Condițiile structurale ale stării aromatice (225).

Poliene ciclice, C<sub>3</sub>—C<sub>10</sub>, aromatice și pseudoaromatice (226). Ionul de ciclopropeniliu (226). Ciclobutadiena (226). Ciclopentadiena și ionul de ciclopentadienil (229). Complecși aromatici cu metale tranziționale (230). Compuși aromatici cu inele de șapte atomi (231). Ciclooctatetraena (232). Cicluri polienice mari (anulene) (233). Azulena (233). Izomerie de valență (234).

## **VII. Hidrocarburi din seria benzenului..... 235**

Obținerea hidrocarburilor aromatice (236). Mecanismul substituției aromatice (electrofile) (241). Efecte de orientare (246). Determinarea poziției substituenților în nucleul benzenic (247). Hidrocarburi aromatice mononucleare (248). Hidrocarburi aromatice polinucleare cu nuclee izolate (249). Bifenilul sau difenilul și hidrocarburi cu structură analoagă (249). Fenil-metanii (250). Derivații difenil-etanului simetric (251).

## **VIII. Hidrocarburi aromatice polinucleare condensate..... 252**

1. Naftalina (252). Numărul izomerilor la derivații substituiți (253). Proprietăți chimice (254). Structura și reactivitatea naftalinei (255). Derivați mai importanți (256).

2. Fenantrenul (257). Sinteze (257). Proprietăți chimice (258). Structura fenantrenului (259). Derivați mai importanți (259).

3. Antracenul (260). Sinteze (260). Proprietăți chimice (261). Structura și reactivitatea antracenului (263). Utilizări (265).

4. Hidrocarburi aromatice polinucleare superioare (265). Hidrocarburi polinucleare condensate liniar (Acene) (265). Hidrocarburi polinucleare condensate angular (Fene) (266). Hidrocarburi polinucleare *peri*-condensate (267). Hidrocarburi producătoare de cancer (268).

5. Hidrocarburi aromatice condensate cu inele ciclopentadienice. Hidrocarburi macrociclice (268). Indenul și fluorenul (268). Ciclofani (270).

## **IX. Radicali liberi..... 270**

1. Radicali liberi cu viață scurtă (271). Radicali liberi în soluție (272). Reacțiile radicalilor liberi în soluție (273). Reacții radicalice prin transfer de electroni (276). Configurația sterică a radicalilor liberi (276).

2. Radicali liberi cu viață lungă (radicali stabiliizați prin conjugare) (278). Echilibrul dintre radicalul trifenil-metil și dimerul său (278). Reacții (279). Structura radicalilor de echilibru (281). Stabilitatea radicalilor triaril-metil (282). Alte tipuri de radicali liberi stabiliizați prin conjugare (283).

3. Carbene (284).

## **X. Cationi și anioni organici..... 286**

Reacții de formare ale carbocationilor (286). Structura carbocationilor (288). Reacțiile carbocationilor (290). Despre carbanioni (292).

## **XI. Capitole speciale din chimia hidrocarburilor ..... 293**

1. Descompunerea termică a hidrocarburilor (293). Termodinamica reacțiilor de cracare (295). Mecanismul



reacției de cracare (295). Formarea alchenelor și a hidrocarburilor aromatice (295).

2. Petrolul (297). Tehnologia petrolului (298).

## **XII. Combinații organice, îndeosebi hidrocarburi, substituite cu izotopi..... 300**

Izotopii utilizați în chimia organică (300). Sinteze de compuși marcați izotopic (301). Reacții de schimb izotopic (302). Proprietăți fizice și chimice ale compușilor marcați izotopic (302). Efectul izotopic cinetic (303).

### **PARTEA II**

#### **COMBINAȚII CU FUNCȚIUNI MONOVALENTE**

## **I. Combinații halogenate..... 304**

Metode de preparare (304). Halogenarea directă (304). Mecanismul reacțiilor de halogenare directă (306). Alte metode de preparare (308). Proprietăți fizice (310). Proprietăți chimice (311). Mecanismele reacțiilor compușilor halogenați (312). Reprezentanți mai importanți ai clasei (316). Compuși organici ai fluorului (317). Compuși cu halogen polivalent (320).

## **II. Combinații hidroxicile (alcooli și fenoli)..... 322**

1. Alcooli monohidroxilici (322). Metode de preparare (322). Proprietăți fizice (325). Legături de hidrogen (326). Proprietăți chimice (328). Reprezentanți mai importanți ai clasei (329).

2. Alcooli di- și polihidroxilici (dioli și polioli) (332). Proprietăți fizice (334). Proprietăți chimice (334). Reprezentanți mai importanți ai clasei (337). Dioli și polioli ciclici (338).

3. Transpoziții moleculare (339). Teorii mai vechi (339). Mecanismul ionic al transpozițiilor 1,2 (340). Principalele tipuri de transpoziții în sisteme cationice (341). Aspecte mecanistice ale transpozițiilor moleculare (346). Transpoziții 1,2 în sisteme anionice (352). Transpoziții 1,2 în sisteme radicalice (353). Transpoziții în sisteme nesaturate (353). Transpoziții alilice (354).

4. Enoli (356).

5. Fenoli monohidroxilici (357). Metode de preparare (357). Proprietăți fizice (358). Proprietăți chimice (358). Mecanismul reacțiilor de substituție ale fenolilor (362). Reprezentanți mai importanți ai clasei (363).

6. Fenoli polihidroxilici (364). Tautomeria fenolilor (366).

7. Esterii acizilor anorganici oxigenați (367). Metode de preparare (368). Proprietăți (368). Esterii acidului sulfuric (368). Esterii acidului sulfuros (369). Esterii acidului azotic (369). Esterii acidului azotos (370). Esterii acidului fosforic (370). Esterii acidului fosforos (370). Esterii acidului hipocloros (370). Esterii acidului percloric (370). Esterii acidului silicic (370). Esterii acidului boric (371).

8. Eteri (371). Metode de preparare (371). Proprietăți fizice (372). Proprietăți chimice (372). Reprezentanți mai importanți ai clasei (373). Reacții ale eterilor fenolici (374). Alil-fenoli naturali (376). Eteri ciclici (376). Eteri macrociclici (377). Oxizi etilenici (Epoxizi sau oxirani) (377).

9. Hidroperoxizi și peroxizi (379). Proprietăți (380).

## **III. Combinații organice ale sulfurii..... 382**

1. Tioli (mercaptani) și tioetri (sulfuri) (382). Proprietăți (383). Mercaptali și mercaptoli (384). Săruri și baze de sulfoniu (384). Disulfuri și polisulfuri (385).

2. Sulfoxizi, sulfone și acizi sulfonici (385). Stereochimie și structură (386).

3. Acizi sulfonici (387). Proprietăți fizice (389). Proprietăți chimice (389). Acizi sulfonici alifatici (390).

## **IV. Combinații organice ale azotului (I) (funcțiuni cu un atom de azot)..... 391**

1. Nitro-derivați (391). Structura grupei nitro (391). Metode de preparare (392). Mecanismul reacțiilor de nitrare directă (393). Proprietăți fizice (396). Proprietăți chimice (396). Reprezentanți mai importanți ai clasei (399).

2. Nitrozo-derivați (400). Metode de preparare (401). Proprietăți fizice (402). Proprietăți chimice (403).	
3. Derivați organici ai hidroxilaminei (404). Proprietăți (404).	
4. Amine (405). Metode de preparare (405). Proprietăți fizice (410). Proprietăți chimice (410). Substituția nucleului aminelor aromatice (416). Transpoziții moleculare de la grupa funcțională la nucleu (transpoziții aromatice) (417). Reprezentanți mai importanți ai clasei (420). Săruri și baze cuaternare de amoniu (421). Stereochimia compușilor azotați (425).	
<b>V. Combinații organice ale azotului (II) (funcțiuni cu doi sau mai mulți atomi de azot) .....</b>	<b>427</b>
1. Azoxi-derivați, azo-derivați și hidrazo-derivați aromatici (427). Azoxi-derivați (428). Azo-derivați aromatici (428). Hidrazo-derivați (Diaril-hidrazine simetrice) (430). Monoaril-hidrazine (432). Radicali liberi cu centrul radicalic la azot (433). Azo-derivați și hidrazine alifatic (434).	
2. Diazo-derivați aromatici (436). Diversele forme ale diazo-derivaților (437). Reacțiile diazo-derivaților. Înlocuirea grupei diazo (441). Mecanismele reacțiilor de înlocuire a grupei diazo aromatice (444). Reacții ale diazo-derivaților cu conservarea grupei N=N (447). Reacția de cuplare (447).	
3. Diazo-derivați alifatici (449). Metode de preparare (449). Proprietăți fizice (450). Proprietăți chimice (451). Tautomeria diazo-alcanilor (454). Ciclodiazo-derivați (454).	
4. Combinații ale azotului cu catene de trei și mai mulți atomi de azot (454). Azide (Diazoimino-derivați) (454). Diazoamino-derivați sau triazene (455). Catene de azot mai lungi (457).	
<b>VI. Combinații organice ale fosforului, arsenului, siliciului și borului.....</b>	<b>457</b>
1. Combinații organice ale fosforului (457). Compuși ai fosforului trivalent (457). Compuși ai fosforului pentavalent (459). Fosfor-ilidele și sinteza alchenelor după Wittig (460).	
2. Combinații organice ale arsenului (460). Derivați organici oxigenați și halogenați ai arsenului (461). Compuși aromatici ai arsenului cu aplicații terapeutice (462).	
3. Combinații organice ale siliciului (464). Proprietăți (464).	
4. Combinații organice ale borului (465). Compuși ai borului cu caracter nesaturat și aromatic (466).	
<b>VII. Combinații organo-metalice .....</b>	<b>467</b>
1. Metode de preparare și proprietăți generale (467). Istoric (467). Clasificare (467). Metode de preparare (468). Natura legăturii carbon-metal (469). Proprietăți chimice (472).	
2. Compuși organici ai metalelor alcaline (475). Compuși organici ai litiului (475). Compuși organici ai sodiului și potasiului (475). Reacții de metalare (476). Adiiții de metale alcaline la dubla legătură (477).	
3. Compuși organo-magnezieni (479). Structura reactivilor Grignard (479). Proprietăți chimice (481).	
4. Compuși organici ai aluminiului (482).	
5. Compuși organici ai mercurului (483). Metode de preparare (483). Proprietăți (484).	
6. Compuși organici ai metalelor tranziționale (485). Combinații prin legături $\sigma$ (485). Complecși $\pi$ ai metalelor tranziționale cu alchenele (486).	
PARTEA III	
<b>COMBINAȚII CU FUNCȚIUNI BI-, TRI- ȘI TETRAVALENTE</b>	
<b>I. Combinații carbonilice (aldehide și cetone) .....</b>	<b>487</b>
Clasificare (488).	
1. Combinații monocarbonilice saturate (aldehide și cetone saturate) (488). Metode de preparare (488). Proprietăți fizice (495). Reacții comune aldehydelor și cetonelelor (496). Mecanismul reacțiilor de adiție la grupa carbonil (499). Reacții de condensare (499). Condensări cu compuși azotați (511). Enamine (515). Reacții specifice ale aldehydelor (515). Aldehide mai importante (523). Cetone mai importante (524).	

2. Combinații di- și policarbonilice (525). Combinații 1,2-dicarbonilice (525). Combinații 1,3-dicarbonilice (529). Combinații 1,4-dicarbonilice (530).

3. Combinații carbonilice nesaturate (531).

A. Cetene (532). Proprietăți (533). Dimerii cetenelor (534).

B. Combinații carbonilice  $\alpha,\beta$ -nesaturate (535). Proprietăți fizice (536). Proprietăți chimice (536). Reprezentanți mai importanți ai clasei (539).

4. Oxime (540). Prepararea oximelor (540). Proprietăți fizice (540). Reacții (540). Stereoizomeria oximelor (541). Transpoziția cetoximelor (542). Stereochimia transpoziției cetoximelor (543). Mecanismul transpoziției cetoximelor (544).

5. Tioaldehide și tiocetone (545).

## **II. Combinații carboxilice (acizi) ..... 546**

Clasificare (547).

1. Acizi monocarboxilici saturați (547). Metode de preparare (547). Proprietăți fizice (548). Structura și unele proprietăți ale carboxilului (551). Reacții (553). Reprezentanți mai importanți ai clasei (554).

2. Acizi dicarboxilici și policarboxilici saturați (557). Metode generale de preparare (557). Proprietăți fizice (558). Comportare chimică (560). Acidul oxalic (carboxilii în 1,2) (561). Acizi dicarboxilici cu carboxilii în poziția 1,3 (562). Malonatul de etil (563). Acizi dicarboxilici și policarboxilici alifatici superiori (565). Acizi dicarboxilici din seria cicloalcanilor (566). Acizi di- și policarboxilici aromatici (568).

3. Acizi nesaturați (569). Metode de preparare (569). Proprietăți fizice (570). Reacții (570). Reprezentanți mai importanți ai clasei (574). Acizi cu legătură triplă (581).

## **III. Derivați funcționali ai acizilor carboxilici ..... 582**

1. Halogenurile acizilor carboxilici (582). Proprietăți (582). Reprezentanți mai importanți (583).

2. Anhidridele acizilor carboxilici (584). Proprietăți (584). Reprezentanți mai importanți (585).

3. Peracizi și peroxizi de acil (587).

4. Esterii acizilor organici (588). Proprietăți fizice (589). Proprietăți chimice (589). Mecanismul reacțiilor de formare și de hidroliză ale esterilor (590). Reprezentanți mai importanți (593). Poliesteri (593). Ceruri (594).

Grăsimi (595). Acizii din grăsimi (595). Caracterizarea sumară a grăsimilor după conținutul lor în acizi (597). Structura gliceridelor (598). Proprietățile grăsimilor (598). Biochimia grăsimilor (600). Fosfatide (602). Tehnologia grăsimilor (603). Săpunuri (605). Detergenți și agenți de udare sintetici (607).

5. Ortoesteri (608).

6. Derivați sulfurați ai acizilor (608).

7. Amide (609). Proprietăți (609). Reacții (611). Amidele și imidele acizilor dicarboxilici (612).

8. Alți derivați funcționali azotați ai carboxilului (614). Cloruri de imidoil (614). Imino-eteri (615). Amidine (615). Acizi hidroamici și derivații lor funcționali (616). Hidrazidele și azidele acizilor carboxilici (617).

9. Nitrili (618). Reprezentanți mai importanți ai clasei (619). Acidul cianhidric (620). Cianul (622). Acrilonitrilul (622).

## **IV. Derivați acidului carbonic ..... 623**

1. Halogenuri și esterii ai acidului carbonic (624). Clorura de carbonil (fosgenul) (624). Esterii acidului carbonic (625).

2. Amidele și hidrazidele acidului carbonic (625). Carbamați (625). Uretani (626). Ureea (626). Derivați N-alchilați și N-arilați ai ureei (629). Derivați O-alchilați ai ureei (630). Ureide (630). Derivați ai acidului imido-dicarboxilic (630). Hidrazidele acidului carbonic și compuși similari (631).

3. Acizi tiocarbonici și derivați (631). Oxisulfura de carbon (631). Sulfura de carbon (632). Esteri ai acizilor tiocarbonici (632). Acidul tiocarbamic (632). Acidul ditiocarbamic (632). Tioureea (633).

4. Nitrili și imide din seria acidului carbonic (635). Acidul cianic (635). Derivați alchilați ai acidului cianic (637). Halogen-cianii (638). Acidul tiocianic (638). Tiocianul (639). Derivați alcliilați ai acidului tiocianic (639). Cianamida (640). Polimerii acidului cianic și ai derivaților săi (641).

5. Guanidina și derivați (643). Guanidina (643).

6. Derivații oxidului de carbon (644). Izonitrilii (645). Acidul fulminic (646).

**Index alfabetic .....879**

**Alexandru T. Balaban:** Cum se creează o școală de cercetare științifică: Exemplul lui Costin D. Nenițescu.....**924**